This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

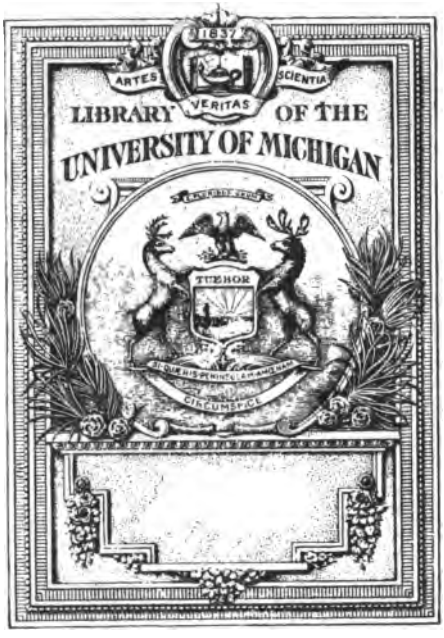
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 429478



THE GIFT OF
Dow Chemical Library

TP
983
.C678

Die Riechstoffe

Die

Riechstoffe

Von

Dr. Georg Lohn
in Görlitz

(Zugleich als VI. Band, 2. Gruppe, II. Abteilung von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie)

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1904

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Vorwort.

Der Aufschwung der organischen Chemie zwang die Chemiker zur Zersplitterung ihrer Arbeitskraft. Farb- und Sprengstoffe, sowie therapeutisch wertvolle Substanzen bilden seit langem den Gegenstand von Spezialwissenschaften. Seit einer Reihe von Jahren hat auch die Chemie der Riechstoffe wie eine eigene Schulung der Chemiker, so auch eine eigene Behandlung des Stoffes erforderlich gemacht.

Vorliegendes Büchlein wurde in seinen wesentlichen Bestandteilen bereits vor fünf Jahren zu Papier gebracht. Es schwebte mir als Ziel vor, die Riechstoffe in ähnlicher Weise zu bearbeiten, wie G. Schultz die organischen Farbstoffe geschildert hat. Inzwischen sind weite Gebiete der Aromatika von anderen Autoren mit großem Geschick erschöpfend beschrieben worden. Dennoch schien mir eine Zusammenfassung alles dessen, was wir von den wohlriechenden Substanzen wissen, von einem einheitlichen Standpunkte aus noch Reiz zu bieten und einem — wenn auch nicht dringenden — Bedürfnisse abzuhelfen. Das Verständnis des Wesens der Riechstoffe, ihrer physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften, ist ihrer Synthese erste Vorbedingung. Es kann gar nicht genug gefördert werden, schon mit Hinblick auf den Wunsch, daß die deutsche Wissenschaft auch auf diesem Felde chemischer Arbeit ihre Vorherrschaft behaupten möge. Wenn auch die Erforschung der wichtigsten Duftstoffe in den letzten Jahren großartige Erfolge gezeitigt hat, so ist doch die künstliche Darstellung dieser Körper vielfach noch nicht geglückt, und an einen zielbewußten Aufbau angenehm riechender Verbindungen ist vor der Hand noch nicht zu denken. Man macht sich keiner Übertreibung schuldig, wenn man sagt, daß die Chemie der Riechstoffe erst im Beginn ihrer Entwickelung ist.

Ich hoffe, daß die Verteilung der Materie auf die einzelnen Kapitel den Beifall der Fachgenossen finden wird. Die Isolierungs- und Dar-

378956

stellungsmethoden wurden am ausführlichsten behandelt, weil sie am meisten geeignet sind, das bisher Geleistete zu erläutern und die Wege zu künftiger Arbeit zu weisen. Stets wurde auf die Literatur hingewiesen. Selbstverständlich wurden auch die Patente, ohne deren stete Berücksichtigung ein modernes Werk chemischen Inhalts nicht denkbar ist, in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Görlitz, im Mai 1904.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Seite

Definition des Begriffes „Riechstoff" 1

Zweites Kapitel.

Literatur:

A. Bücher und Aufsätze 2
B. Tabelle der deutschen Reichspatente 3

Drittes Kapitel.

Geschichte der Riechstoffe 16

Viertes Kapitel.

Vorkommen von Riechstoffen in der Natur, Pflanzenphysiologie 22
Tabellarische Übersicht der Pflanzen, welche ätherische Öle liefern 29
Tabellarische Übersicht der ätherischen Öle, ihrer physikalischen Konstanten und ihrer chemischen Bestandteile 38

Fünftes Kapitel.

Darstellung der Riechstoffe 58

I. Allgemeiner Teil.

A. Isolierung aus Naturprodukten 58
B. Synthetische Darstellungsmethoden 63

II. Spezieller Teil.

Gewinnung von:

Kohlenwasserstoffen 67
Alkoholen 76
Acetalen 86
Äthern 88
Estern 89
Lactonen 98
Aldehyden 101
Ketonen 130
Phenolen und Phenoläthern 153
Nitroverbindungen 170
Basen 175

Sechstes Kapitel.

Seite
Physikalische Eigenschaften der Riechstoffe 176

Siebentes Kapitel.

Chemisches Verhalten der Riechstoffe, Beziehungen zwischen Geruch und chemischer Konstitution 181

Achtes Kapitel.

Quantitative Bestimmung der Riechstoffe 188

Neuntes Kapitel.

Physiologisches Verhalten der Riechstoffe 192

Zehntes Kapitel.

Anwendung der Riechstoffe, Schlußwort 196

Nachtrag 199

Sachregister 211

Erstes Kapitel.

Definition des Begriffes „Riechstoff".

Die Unklarheit, die über den Begriff der Riechstoffe herrscht, ist die Ursache, daß wir über deren Natur, speziell über ihr physiologisches Verhalten nur wenige, zumeist anfechtbare Resultate erlangt haben. Zweifellos ist es sehr schwer, eine Definition des Begriffes zu geben, die ja wie jede Definition immer etwas Willkürliches an sich haben muß. Ich nenne Riechstoffe natürlich vorkommende oder künstlich gewonnene, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige, chemisch einheitliche Körper, die vermöge ihres Geruches einer Anwendung im Haushalte des Menschen fähig sind. Riechstoffe im engeren Sinne sollen außerdem die Eigenschaft haben, für den gebildeten normalen Menschen wohlriechend zu sein.

Hierzu seien einige Bemerkungen gestattet. In erster Linie lege ich Wert darauf, daß ein Riechstoff ein chemisches Individuum ist, dem der Geruch wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, optisches Verhalten usw. als konstitutive unwandelbare Größe anhaftet. Ein ätherisches Öl, ein Parfüm sind somit gemeinhin Gemenge von Riechstoffen, denen noch unter Umständen geruchlose Substanzen beigemischt sind. Ein Riechstoff muß seine Riechmolekeln schon bei gewöhnlicher Temperatur aussenden. Wie es viele Verbindungen gibt, die bei Zimmertemperatur ganz geruchlos sind, beim Erwärmen aber starke Gerüche aushauchen, so ist es anderseits zweifellos, daß bei -273^{0}, dem „absoluten Nullpunkte", alle Körper ohne Ausnahme geruchlos sind. Man darf nicht jede Substanz, die einen eigenartigen Geruch besitzt, z. B. Benzol, Anilin, Alkohol, als Riechstoffe bezeichnen. Ich unterscheide riechende Substanzen von Riechstoffen genau so, wie wir gefärbte Körper und Farbstoffe als verschiedene Begriffe auseinanderhalten. Nur ist der Unterschied in letzterem Falle objektiv gegeben (Verwandtschaft zur Faser), während uns im ersteren Falle ein ähnliches unantastbares Merkmal fehlt und an dessen Stelle eine schwankende Eigenschaft tritt, die Benutzbarkeit der Riechkraft im Dienste der Menschheit. Formaldehyd ist eine sehr stark riechende Substanz, aber kein Riechstoff, wohl aber ist das Senföl einer, weil es ausgedehnter Anwendung fähig ist und ja tatsächlich viel gebraucht wird. Eine scharfe Grenze zwischen wohl- und schlechtriechenden Stoffen läßt sich nicht ziehen. Hier unterscheidet ausschließlich das subjektive Urteil und sehr oft die Mode. So werden z. B. viele den Geruch des Camphers oder des

Moschus für unangenehm halten, andere nicht. Eine Zeitlang war die Mode von dem Juchtenparfüm beherrscht. Indol und Skatol kommen jetzt als Bestandteile von Parfüms in Aufnahme! Immerhin wird in weitaus den meisten Fällen ein Zweifel nicht möglich sein. Alle Gebildeten werden über Senföl und Mercaptan, über Jonon und Vanillin einer Ansicht sein.

Zweites Kapitel.

Literatur.

A. Bücher und Aufsätze.

Ein tieferes Eindringen in die Chemie der Riechstoffe ist nur durch das Studium der in den bekannten Fachzeitschriften zerstreuten Originalabhandlungen möglich. An Büchern, die sich mit Riechstoffen und ihrer Verwertung befassen, fehlt es nicht. Die Darstellung von Fruchtäthern, Parfümerien, Kosmeticis usw. wird in vielen deutschen und ausländischen Werken gelehrt, die den Charakter von Rezeptsammlungen tragen und zum Teil jedes wissenschaftlichen Geistes entbehren. Sie können hier füglich übergangen werden. Unentbehrlich für den Riechstoffchemiker sind hingegen:

Fr. Heusler, Die Terpene. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1896, und

E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Berlin, Julius Springer, 1899.

Das Heuslersche Buch behandelt einen zwar kleinen, aber wichtigen Teil der Riechstoffe in mustergültiger Weise und mit erschöpfenden Literaturangaben. Mehrere Terpenderivate, und zwar sehr beachtenswerte, wie Iron, Jonon und Campher, werden leider nur gestreift. Das Werk von Gildemeister und Hoffmann, im Auftrage der Firma Schimmel u. Co. in Miltitz-Leipzig abgefaßt, ist von modernster Wissenschaft diktiert und augenblicklich das umfassendste Lehrbuch seiner Art. Die künstlich dargestellten Riechstoffe findet man kurz, aber in allen wesentlichen Zügen scharf charakterisiert in J. M. Klimont: Die synthetischen und isolierten Aromatica. Leipzig, Eduard Baldamus (Baldamus u. Mahraun), 1899. Ein schöner zusammenfassender Artikel über den „Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe" rührt von Ernst Erdmann her (Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 103 ff.).

Weniger wichtig, aber immerhin bemerkenswert und die genannten Schriften zum Teil ergänzend, sind:

J. Ch. Sawer, Odorographia. London 1892.

Georg Bornemann, Die flüchtigen Öle. Weimar, Bernhard Friedrich Voigt, 1891.

Charabot, Dupont und Pillet, Les huiles essentielles.

E. Charabot, Les parfums artificiels.
Ernest J. Parry, The chemistry of essential oils and artificial perfumes.
S. Piesse, Chimie des Parfums. Paris, Baillière & fils, 1897.
Haller, Held und Naudin, Essences. Im Dictionnaire de Wurtz.
Dupont und Charabot, L'examen et l'estimation des huiles essentielles (Agenda du chimiste 1897).
Gerber, Neue Untersuchungen über die ätherischen Öle und über die natürlichen und künstlichen Riechstoffe (Mon. scient. (4), **11**, 705 und 785).

Auch die Geschäftsberichte von Schimmel u. Co., die allerdings nicht überall zugänglich sind, bergen eine Menge wertvoller Notizen über Vorkommen, Darstellung und Analyse von Riechstoffen.

Die „Physiologie des Geruches" behandelt schließlich Zwaardemaker in einem bahnbrechenden Werke (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1895).

B. Patentliteratur.

Die gewaltige Bedeutung, welche die modernen Riechstoffe erlangt haben, spiegelt sich wohl am besten in der Patentliteratur wider. Die nachstehende Tabelle gibt alle deutschen Patente an, welche auf Isolierungs- und Darstellungsverfahren wohlriechender Substanzen genommen wurden. Auf die Anführung ausländischer Patente konnte verzichtet werden, weil sich ihr Inhalt, wenn von Wichtigkeit, mit dem der deutschen deckt. Dagegen wurden einige Patente, die nicht in direktem, aber doch leicht ersichtlichem Zusammenhang zum Thema stehen, mit aufgenommen. Das Einteilungsprinzip ist ohne weitere Erörterung erkennbar. Viele der angeführten Patente, namentlich diejenigen älteren Datums, haben nur historisches Interesse und sind zum großen Teile schon erloschen. Die Patente neuerer Zeit sind, wie leicht ersichtlich und begreifbar, vielfach nur genommen worden, um Umgehungen wichtiger Erfindungen zu verhindern. Der große materielle Wert, den letztere bergen, macht es verständlich, daß einzelne ganz bestimmte Riechstoffe (Vanillin, Jonon, Moschus) ungemein häufig Gegenstand von Patenten wurden, indem alle theoretisch denkbaren Darstellungswege von dem Scharfsinne der Forscher ausfindig gemacht wurden.

Tabellarische Übersicht der deutschen Reichspatente, welche die Darstellung von Riechstoffen zum Gegenstande haben.

1. Patente allgemeinen Inhalts.

Kl. 30. Nr. 104371 vom 18. Dezember 1898. J. M. L. Messerli geb. Imbert, Brüssel. Vorrichtung zur Verdampfung wohlriechender oder desinfizierender Stoffe.

Kl. 30. Nr. 119 250 vom 21. März 1900. Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verteilung von Geruchsstoffen.

Kl. 23. Nr. 118 703 vom 29. Juni 1900. J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin, Paris. Verbesserung des Geruches von ätherischen Ölen.

Kl. 23. Nr. 131 965 vom 14. Juni 1901. Heine u. Co., Leipzig. Verwertung von Abfallblüten.

Kl. 12. Nr. 99 588 vom 20. März 1897. Espinasse u. Pichelin, Paris. Verfahren zur Gewinnung der Duftstoffe aus Blüten.

Kl. 23. Nr. 104 907 vom 26. Oktober 1898. Eugen Mirau und Dr. Fritz Schwarz, Berlin. Gewinnung von Blütenduft.

Kl. 53. Nr. 114 498 vom 23. Oktober 1899. Dr. G. Kleine, Köln a. Rh. Gewinnung von Aroma aus Spargel und Spargelabfällen mittels Destillation.

Kl. 12. Nr. 97 501 vom 22. November 1896. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten des Phorons[1]).

Kl. 12. Nr. 98 705 vom 26. November 1896. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Triacetondiamin und Triacetonalkaldiamin[1]).

2. Darstellung von Alkoholen.

Kl. 12. Nr. 67 255 vom 12. April 1893. Schimmel u. Co., Leipzig (Dr. J. Bertram, Leipzig). Verfahren zur Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen.

Kl. 12. Nr. 127 855 vom 22. Mai 1900. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einwertiger cyklischer Alkohole.

Kl. 12. Nr. 103 979 vom 8. Oktober 1897. W. Krauth, Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines cyklischen primären Alkohols der Terpenreihe.

Kl. 12. Nr. 76 435 vom 29. März 1893. Schimmel u. Co., Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Geraniol aus Citronellol.

Kl. 12. Nr. 101 549 vom 12. Dezember 1897. Dr. J. Flatau und H. Labbé, Paris. Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol.

Kl. 12. Nr. 106 494 vom 28. Dezember 1897. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 101 549. Dr. J. Flatau und H. Labbé, Paris. Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol.

Kl. 12. Nr. 80 007 vom 15. Dezember 1893. Gilliard, P. Monnes und Cartier, Lyon (A. Pertsch, Frankfurt a. M.) Verfahren zur Isolierung von Rhodinol (Rosenöl) aus Pelargonium odoratissimum.

Kl. 12. Nr. 93 538 vom 21. Februar 1894. Heine u. Co., Leipzig. Verfahren zur Herstellung eines neuen Terpenalkohols „Reuniol" aus Reunion-Geraniumöl.

---

[1]) Die Verbindungen bilden Ausgangsmaterialien für Riechstoffe.

Kl. 12. Nr. 96 657 vom 22. November 1896. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Riechstoffes aus Triacetondiamin oder Triacetonamin, bzw. deren n-Alkylderivaten.

Kl. 12. Nr. 96 850 vom 17. März 1894. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 93 538. Heine u. Co., Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Reuniol.

Kl. 12. Nr. 136 873 vom 11. Januar 1902. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Cyklogeraniolanoxycarbonsäure.

Kl. 12. Nr. 138 141 vom 2. Februar 1902. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 75 062. Haarmann und Reimer, chemische Fabrik Holzminden, G. m. b. H. Verfahren zur Darstellung von Cyklogeraniol aus Geraniol.

Kl. 12. Nr. 42 458 vom 24. März 1887. Dr. E. Beckmann, Leipzig. Verfahren zur Überführung von Camphor, bzw. Menthon in Borneol, bzw. Menthol.

Kl. 12. Nr. 116 091 vom 26. Oktober 1899. Schimmel u. Co., Leipzig. Gewinnung von reinem Phenylpropylalkohol aus Gemischen mit Zimtalkohol.

Kl. 12. Nr. 109 176 vom 16. September 1898. A. Verley, Courbevoie bei Paris. Verfahren zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen.

3. Darstellung von Äthern.

Kl. 12. Nr. 80 118 vom 22. August 1894. L. R. Scammel, Adelaide. Verfahren zur Gewinnung von Eukalyptol aus Eukalyptusöl und anderen ätherischen Ölen.

Kl. 12. Nr. 132 606 vom 20. Juni 1901. Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Gewinnung von Eukalyptol aus Eukalyptusöl und anderen Eukalyptol enthaltenden Flüssigkeiten.

4. Darstellung von Estern.

Kl. 12. Nr. 85 565 vom 13. Mai 1894. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin (P. Schultze, Berlin NO.). Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureestern.

Kl. 12. Nr. 133 631 vom 8. Januar 1901. Ch. Moureu, Paris. Verfahren zur Darstellung von Acetylencarbonsäureestern der Reihen C_8 und C_9.

Kl. 12. Nr. 110 386 vom 22. Mai 1898. Dr. E. Erdmann und Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Darstellung eines Riechstoffes Anthranilsäuremethylester.

Kl. 12. Nr. 113 942 vom 1. Januar 1899. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 110 386. Dr. E. Erdmann und Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäuremethylester.

Kl. 12. Nr. 115 334 vom 8. Juni 1899. Auguste Béhal, Paris. Verfahren zur Darstellung von Ameisensäureestern.

Kl. 12. Nr. 120 120 vom 24. November 1898. Dr. E. Erdmann und Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Darstellung eines Riechstoffes Anthranilsäuremethylester.

Kl. 12. Nr. 122 568 vom 20. Juli 1900. Schimmel u. Co., Leipzig. Verfahren zur Herstellung von Methylanthranilsäuremethylester. D. R.-P. Nr. 124 227 und D. R.-P. Nr. 124 228 vgl. unter 6.

Kl. 12. Nr. 139 218 vom 1. Juli 1902. Basler chemische Fabrik, Basel. Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäureestern.

5. Darstellung von Aldehyden.

Kl. 12. Nr. 124 229 vom 2. September 1900. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden aus aldehydhaltigen Gemischen.

Kl. 12. Nr. 91 503 vom 14. Mai 1896. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 92 084 vom 1. Juli 1896. Erster Zusatz zum D. R.-P. Nr. 91 503. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 93 539 vom 21. Februar 1897. Zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 91 503. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 94 018 vom 23. April 1896. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann im Elsaß. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde durch Erhitzen der entsprechenden Glyoxylsäuren mit primären aromatischen Aminen.

Kl. 12. Nr. 97 620 vom 20. April 1895. M. Otto und A. Verley, Courbevoie bei Paris. Verfahren zur Überführung der C_3H_5-Gruppe ($CH=CH-CH_3$ oder $CH_2-CH=CH_2$) aromatischer Kohlenstoffverbindungen in die Aldehydgruppe mittels Ozons.

Kl. 12. Nr. 98 706 vom 29. Mai 1897. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 99 568 vom 10. August 1897. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 101 221 vom 23. September 1897. Soc. Chim. des Usines du Rhône anc^{t} Gilliard, P. Monnet et Cartier, Lyon. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aldehyden durch direkte Oxydation der entsprechenden methylierten aromatischen Verbindungen.

Kl. 12. Nr. 107 722 vom 8. November 1898. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 101 221. Soc. Chim. des Usines du Rhône anc^{t} Gilliard,

P. Monnet et Cartier, Lyon. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 110173 vom 26. Februar 1898. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 127388 vom 25. August 1900. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Oxydation von Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Kl. 12. Nr. 114195 vom 26. Juli 1899. J. H. Ziegler, Zürich. Verfahren zur Darstellung von Aldoximen der aromatischen Reihe.

Kl. 12. Nr. 121788 vom 20. Dezember 1899. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Acetaten aromatischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 94132 vom 23. Juli 1895. Dr. E. Knövenagel, Heidelberg. Verfahren zur Kondensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen sauren Radikalen enthalten.

Kl. 12. Nr. 97734 vom 24. Dezember 1896. Erster Zusatz zum D. R.-P. Nr. 94132. Dr. E. Knövenagel, Heidelberg. Verfahren zur Kondensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen sauren Radikalen enthalten.

Kl. 12. Nr. 97735 vom 20. Dezember 1896. Zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 94132. Dr. E. Knövenagel, Heidelberg. Verfahren zur Kondensation aromatischer Aldehyde mit Malonsäure.

Nr. 11494 vom 7. Dezember 1879. Chemische Fabrik auf Aktien (Schering), Berlin N., Fennstraße 11/12. Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 13127 vom 25. Mai 1880. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 11494. Dr. E. Jacobsen, Berlin, Müllerstraße 171 (chemische Fabrik auf Aktien, Schering). Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 20909 vom 22. März 1882. Dr. H. Schmidt, Frankfurt a. M., Röderbergweg. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 82927 und Nr. 85493 vom 12. Juni 1894 bzw. 10. September 1895. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid.

Kl. 12. Nr. 126421 vom 14. Dezember 1899. Küchler und Buff, G. m. b. H., Krefeld. Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd aus Benzol.

Kl. 12. Nr. 80195 vom 5. April 1894. M. C. Traub, Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxyaldehyden der aromatischen Reihe.

Kl. 12. Nr. 101333 vom 20. März 1898. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 99568. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden.

Kl. 12. Nr. 105798 vom 9. Dezember 1898. Joh. Rud. Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden.

Kl. 12. Nr. 106508 vom 13. November 1898. Zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 99568. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden.

Kl. 12. Nr. 20116 vom 18. Februar 1883. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 18016. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung vom m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 82078 vom 3. Mai 1894. H. Baum, Manchester. Verfahren zur Darstellung von Dioxybenzaldehyden aus Monooxybenzaldehyden.

Nr. 21683 vom 2. Juli 1882. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd.

Nr. 32914 vom 27. November 1884. M. Ulrich, Genf (Haarmann und Reimer, Holzminden). Verfahren zur Darstellung von m-Methoxy-p-Nitrobenzaldehyd und von Ferulasäure behufs Gewinnung von Vanillin.

Nr. 37075 vom 31. März 1886. Dr. L. Landsberg, Offenbach a. M. (Haarmann und Reimer, Holzminden). Verfahren zur Darstellung von m-Chlor-p-Nitrobenzaldehyd und m-Methoxy-p-Nitrobenzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 60077 vom 16. September 1890. Dr. H. Erdmann, Halle a. S. (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.). Verfahren zur Darstellung von p-Oxy-m-Nitrobenzaldehyd und p-Methoxy-m-Nitrobenzaldehyd aus p-Chlorbenzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 62180 vom 7. April 1891. Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von p-Chlor-m-Nitrobenzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 89244 vom 4. Februar 1896. Kalle u. Co., Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nitro-p-Amidobenzaldehyd.

Kl. 12. Nr. 94630 vom 21. Februar 1897. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 92794. Dr. A. Reißert, Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-m-Methoxyphenylbrenztraubensäure.

Nr. 27992 vom 28. August 1883. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Glucovanillin aus Coniferin.

Kl. 12. Nr. 76061 vom 16. Juni 1893. Périgne, Lesault & Cie., Paris. Verfahren zur Darstellung von Methylenbisvanillin.

Nr. 17107 vom 4. Dezember 1880. A. Meißner, Olmütz. Verfahren zur Darstellung des Vanillins aus Acet-α-Homovanillinsäure und Acetferulasäure.

Nr. 18116 vom 20. September 1881. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Vanillin.

Nr. 26432 vom 25. August 1883. Dr. H. Engelsing, Witten a. Ruhr. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, Fruchtäthern, Vanillin und Äthyläthern des Dioxybenzaldehyds aus Nitro- und Amidoanthrachinonen.

Nr. 33 229 vom 17. Januar 1885. Dr. A. Scheibel, Mailand. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus dem sog. Olivin, dem Harze des Olivenbaumes.

Kl. 12. Nr. 63 007 vom 19. August 1890. Dr. J. Bertram, Leipzig (Schimmel u. Co., Leipzig). Verfahren zur Darstellung der beiden isomeren Monomethyläther des Protokatechualdehyds (des Vanillins und Isovanillins).

Kl. 12. Nr. 63 027 vom 20. September 1891. Haarmann u. Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Vanilloylcarbonsäure und zur Trennung der beiden Verbindungen.

Kl. 12. Nr. 65 937 vom 18. Dezember 1891. C. F. Boehringer und Söhne, Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Vanillin.

Kl. 12. Nr. 72 600 vom 26. März 1893. Dr. F. v. Heyden Nachf., Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin.

Kl. 12. Nr. 75 264 vom 16. Juni 1893. Périgne, Lefault u. Cie., Paris. Verfahren zur Darstellung von Vanillin.

Kl. 12. Nr. 80 498 vom 3. November 1893. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Vanillin.

Kl. 12. Nr. 82 924 vom 27. Januar 1894. Dr. W. Majert, Falkenberg bei Grünau. Verfahren zur Darstellung von Vanillin.

Kl. 12. Nr. 86 789 vom 3. Juli 1895. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 65 937. C. F. Boehringer und Söhne, Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Vanillin.

Kl. 12. Nr. 92 007 vom 17. Januar 1895. Dr. F. v. Heyden Nachf., Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin durch Elektrolyse.

Kl. 12. Nr. 92 466 vom 12. September 1895. Dr. Gustav Pum, Graz. Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Eugenol.

Kl. 12. Nr. 92 795 vom 22. September 1896. Soc. Chim. des Usines du Rhône anc^{t} Gilliard, P. Monnet et Cartier, Lyon. Verfahren zur Trennung des Vanillins vom m-Methoxysalicylaldehyd.

Kl. 12. Nr. 93 187 vom 15. Juli 1896. Soc. Chim. des Usines du Rhône anc^{t} Gilliard, P. Monnet et Cartier, Lyon. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Protokatechualdehydkohlensäuremethylester.

Kl. 12. Nr. 93 938 vom 25. Februar 1896. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol oder Eugenol.

Kl. 12. Nr. 93 939 vom 25. Februar 1896. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol oder Eugenol.

Kl. 12. Nr. 122 851 vom 27. Mai 1900. Dr. R. Sommer, Wien. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Protokatechualdehyd.

Kl. 12. Nr. 82 747 vom 22. Juni 1894. Chemische Fabrik auf Aktien

vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Vanillin und seinen Homologen.

Kl. 12. Nr. 81352 vom 19. Mai 1894. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 80498. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Vanillins.

Kl. 12. Nr. 85196 vom 19. Mai 1894. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 82816. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Vanillins.

Kl. 12. Nr. 91170 vom 13. Mai 1896. Chemische Fabrik v. Heyden, G. m. b. H., Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Vanillins.

Kl. 12. Nr. 81071 vom 2. Juni 1894. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd-m-Äthyläther.

Kl. 12. Nr. 90395 vom 12. Juni 1894. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd-m-Äthyläther.

Kl. 12. Nr. 107229 vom 20. November 1898. Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Phenylacetaldehyd.

Kl. 12. Nr. 107228 vom 20. November 1898. Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von α-Oxyphenylpropionsäure-β-Lacton [1]).

Kl. 12. Nr. 101540 vom 22. Februar 1898. Dr. J. Flatau und H. Labbé, Paris. Verfahren zur Trennung des Citronellals vom Citral.

Kl. 12. Nr. 118351 vom 4. Februar 1899. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines mit Citral isomeren Aldehyds, nämlich des 2,6-Dimethyl-2,5-Octienal-8 aus Methylheptenon.

Kl. 12. Nr. 119043 vom 3. November 1899. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 118351. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt am Main. Verfahren zur Darstellung von 2,6-Dimethyl-2,5-Octienal-8 aus Methylheptenon.

Kl. 12. Nr. 49165 vom 12. März 1889. Dritter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 40747. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Campheraldehyd.

Kl. 12. Nr. 121975 vom 24. Dezember 1899. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung hydrierter cyklischer Aldehyde.

Kl. 12. Nr. 103658 vom 8. Oktober 1897. W. Krauth, Frankfurt am Main. Verfahren zur Darstellung eines cyklischen Aldehyds der Terpenreihe.

Kl. 12. Nr. 108335 vom 11. September 1898. Adolf Strebel, Frank-

---

[1]) Die Verbindung bildet ein Ausgangsmaterial für die Darstellung von Phenylacetaldehyd.

furt a. M. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitral aus Citral und Cyanessigsäure.

Kl. 12. Nr. 123747 vom 6. November 1900. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 75062. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitral.

Kl. 12. Nr. 139957 vom 17. November 1901. Haarmann u. Reimer, Holzminden. Verfahren zur Gewinnung von α-Cyklocitral und β-Cyklocitral aus dem Gemisch der beiden Isomeren.

Kl. 12. Nr. 139958 vom 17. November 1901. Haarmann u. Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von α-Cyklocitral aus Gemischen von α-Cyklocitral und β-Cyklocitral.

6. Darstellung von Ketonen.

Kl. 12. Nr. 99255 vom 1. April 1897. Kestner u. Co., Bellevue bei Giromagny. Verfahren zur Darstellung ungesättigter Ketone aus den Holzteerölen.

Kl. 12. Nr. 88224 vom 31. Mai 1895. Dr. A. Hesse, Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Ketonen aus Propenylverbindungen der aromatischen Reihe.

Kl. 12. Nr. 134553 vom 13. September 1900. The Ampere Electro-Chemical Company, Jersey City. Verfahren zur Darstellung von Camphor.

Kl. 12. Nr. 134982 vom 16. März 1902. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Isophoron.

Kl. 12. Nr. 75062 vom 8. September 1893. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Umwandlung von Verbindungen der Citralreihe (Geranialreihe) in Isomere.

Kl. 12. Nr. 124227 vom 31. März 1898. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von aliphatischem Citralidenacetessigester (ψ-Jononcarbonsäureester).

Kl. 12. Nr. 124228 vom 31. März 1898. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 75062. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitralidenacetessigester (β-Jononcarbonsäureester) und β-Jononcarbonsäure.

Kl. 12. Nr. 130457 vom 26. April 1900. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 127661. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon.

Kl. 12. Nr. 127661 vom 14. März 1900. Dr. G. Kayser, Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon.

Kl. 12. Nr. 72840 vom 25. April 1893. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Reindarstellung des Irisaromas (Irons).

Kl. 12. Nr. 120559 vom 22. Dezember 1899. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 72840. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Isolierung von Isoiron aus Costuswurzelöl.

Kl. 12. Nr. 73089 vom 25. April 1893. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung eines neuen Riechstoffes aus Citral, genannt Jonon.

Kl. 12. Nr. 75120 vom 8. September 1893. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung neuer Riechstoffe aus Citral und Homologen des Acetons, sowie aus Citronellon und Aceton.

Kl. 12. Nr. 106512 vom 17. Januar 1899. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Zerlegung des Jonons in α- und β-Jonon.

Kl. 12. Nr. 116637 vom 11. September 1898. Haarmann u. Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon aus Cyklocitral und Aceton.

Kl. 12. Nr. 122466 vom 10. Januar 1899. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon.

Kl. 12. Nr. 126959 vom 31. März 1898. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von β-Jonon.

Kl. 12. Nr. 127831 vom 12. Juni 1900. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Trennung von Jonon und Ianthon.

Kl. 12. Nr. 129027 vom 9. November 1900. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon.

Kl. 12. Nr. 132222 vom 31. Oktober 1900. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon.

Kl. 12. Nr. 133145 vom 30. Mai 1899. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 126959. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von β-Jonon.

Kl. 12. Nr. 133563 vom 1. März 1901. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon.

Kl. 12. Nr. 133758 vom 19. März 1901. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 116637. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jononderivaten.

Kl. 12. Nr. 134672 vom 14. August 1900. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon.

Kl. 12. Nr. 138100 vom 2. Oktober 1897. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von β-Jonon bzw. eines an β-Jonon reichen Jonons.

Kl. 12. Nr. 138939 mod 20. Mai 1897. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von jononhaltigen Veilchenriechstoffen.

Kl. 12. Nr. 139959 vom 20. November 1901. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 116637. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Jonon aus Cyklocitral und Aceton.

Kl. 12. Nr. 126960 vom 30. Mai 1899. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 75062. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Acetylionon.

Kl. 12. Nr. 118288 vom 2. Juli 1898. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin u. Co., Basel und Hüningen i. E., und Ph. Barbier, Lyon. Verfahren zur Darstellung eines neuen Riechstoffes (Ianthon) aus Mesitylozyd und Lippial oder Citral.

Kl. 12. Nr. 127424 vom 29. Januar 1901. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 73089. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Ionons.

Kl. 12. Nr. 105796 vom 8. Oktober 1897. J. W. Krauth, Frankfurt am Main. Verfahren zur Darstellung von Dihydrojonon und seinen Homologen.

Kl. 12. Nr. 101128 vom 29. August 1897. A. Verley, Courbevoie bei Paris. Verfahren zur Darstellung von veilchen- bzw. irisähnlich riechenden Riechstoffen aus Cymol.

7. Darstellung von Phenolen und Phenoläthern.

Kl. 12. Nr. 87971 vom 13. August 1895. Dr. G. Kumpf, Neckarsulm Verfahren zur Trennung des Kreosols und Guajakols von den im Kreosot enthaltenen einwertigen Phenolen.

Kl. 12. Nr. 94947 vom 7. November 1896. Dr. L. Lederer, Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Isolierung hydroxylierter Phenoläther aus Gemischen.

Kl. 12. Nr. 100418 vom 11. Januar 1898. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin. Verfahren zur Isolierung und Trennung von Phenolen.

Kl. 12. Nr. 92651 vom 21. Oktober 1896. E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylbrenzkatechin.

Kl. 12. Nr. 94852 vom 28. April 1897. Zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 78910. E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern aus Dialkyläthern zweiwertiger Phenole.

Kl. 12. Nr. 78910 vom 4. Februar 1894. E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Guajakol aus Veratrol.

Kl. 12. Nr. 95339 vom 16. Dezember 1896. Kalle u. Co., Biebrich am Rhein. Verfahren zur Darstellung von Guajakol.

Kl. 12. Nr. 78882 vom 9. März 1894. E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von höheren Homologen des Brenzkatechins.

Kl. 12. Nr. 103146 vom 30. März 1898. Zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 95339. Kalle u. Co., Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der Monomethyl- bzw. Monoäthyläther des Homobrenzkatechins.

Kl. 12. Nr. 57808 vom 30. Oktober 1890. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol.

Kl. 12. Nr. 76982 vom 5. April 1892. Prof. Dr. A. Einhorn, München. Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol.

Kl. 12. Nr. 98522 vom 24. März 1897. C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol vermittelst der sauren Phosphorsäureester.

Kl. 12. Nr. 57568 vom 30. Oktober 1890. Haarmann und Reimer, Holzminden. Verfahren zur Darstellung von monomolekularen Säurederivaten des Isoeugenols.

Kl. 12. Nr. 74748 vom 15. Juni 1893. Prof. Dr. A. Einhorn, München. Verfahren zur Darstellung von monomolekularen anorganischen Säurederivaten des Isoeugenols.

Kl. 12. Nr. 109445 vom 3. Juni 1898. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 103581. E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung monomolekularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols.

Kl. 12. Nr. 122701 vom 3. Januar 1900. Dr. C. Pomeranz, Wien. Verfahren zur Darstellung von Äthoxyisoeugenol.

Kl. 12. Nr. 64426 vom 4. Oktober 1891. Dr. A. Reychler, Brüssel. Verfahren zur Darstellung von Carvacrol.

Kl. 12. Nr. 125097 vom 7. Oktober 1900. Dr. M. Dinesmann, Paris. Verfahren zur Darstellung von Thymol.

Kl. 12. Nr. 119253 vom 3. Januar 1900. Dr. C. Pomeranz, Wien. Verfahren zur Darstellung von Isochavibetol.

Kl. 12. Nr. 123051 vom 14. März 1900. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 119253. Dr. C. Pomeranz, Wien. Verfahren zur Darstellung von Isochavibetol.

8. Darstellung von Nitroverbindungen.

Kl. 12. Nr. 69072 vom 20. August 1890. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Herstellung von p-Butylxylolsulfosäure.

Kl. 12. Nr. 47599 vom 3. Juli 1888. Dr. A. Baur, Gispersleben (Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E.). Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus.

Kl. 12. Nr. 62362 vom 14. August 1891. Dr. A. Baur, Mülhausen im Elsaß. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus.

Kl. 12. Nr. 72998 vom 4. März 1893. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 47599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus.

Kl. 12. Nr. 77299 vom 7. Oktober 1893. Zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 47599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus.

Kl. 12. Nr. 80158 vom 17. April 1894. Dritter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 47599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus aus Hydrinden.

Kl. 12. Nr. 84 336 vom 7. Auguſt 1894. Vierter Zuſatz zum D. R.-P. Nr. 47 599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Herſtellung von künſtlichem Moſchus.

Kl. 12. Nr. 86 447 vom 7. März 1895 ab. Fünfter Zuſatz zum D. R.-P. Nr. 47 599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Darſtellung von künſtlichem Moſchus.

Kl. 12. Nr. 87 130 vom 23. Dezember 1894. Sechſter Zuſatz zum D. R.-P. Nr. 47 599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Darſtellung von künſtlichem Moſchus.

Kl. 12. Nr. 90 291 vom 12. September 1895. Siebenter Zuſatz zum D. R.-P. Nr. 47 599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Darſtellung von künſtlichem Moſchus.

Kl. 12. Nr. 94 019 vom 1. Juli 1896. Achter Zuſatz zum D. R.-P. Nr. 47 599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Darſtellung von künſtlichem Moſchus.

Kl. 12. Nr. 99 256 vom 9. Dezember 1897. Neunter Zuſatz zum D. R.-P. Nr. 47 599. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. E. Verfahren zur Darſtellung von künſtlichem Moſchus.

9. Darſtellung von Baſen[1]).

Kl. 12. Nr. 125 489 vom 19. Januar 1901. Dr. M. Dennſtedt, Hamburg. Verfahren zur Darſtellung von Indolen aus Pyrrolen.

10. Darſtellung künſtlicher Blumengerüche.

Kl. 23. Nr. 88 280 vom 21. Juli 1894. Schimmel u. Co., Leipzig. Darſtellung von Roſen- oder Reſedageraniol unter Benutzung von reinem Geraniol.

Kl. 23. Nr. 119 890 vom 19. September 1899. Heine u. Co., Leipzig. Herſtellung künſtlicher Blumengerüche mittels eines Jasmon genannten Ketons $C_{11}H_{16}O$.

Kl. 23. Nr. 122 290 vom 29. Mai 1898. Dr. E. Erdmann und Dr. H. Erdmann, Halle a. S. Darſtellung ſynthetiſcher Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilſäuremethyleſter.

Kl. 23. Nr. 125 308 vom 20. Juli 1900. Schimmel u. Co., Leipzig. Herſtellung ſynthetiſcher Blumengerüche unter Verwendung von Methylanthranilſäuremethyleſter.

---

[1]) Die Darſtellung baſiſcher Eſter vgl. unter 4.

Kl. 23. Nr. 126736 vom 19. Juli 1900. Schimmel u. Co., Leipzig. Herstellung von künstlichem Rosenöl.

Kl. 23. Nr. 132425 vom 19. Juli 1900. Schimmel u. Co., Leipzig. Herstellung von künstlichem Rosenöl.

Kl. 23. Nr. 132425 vom 5. März 1899. Heine u. Co., Leipzig. Darstellung von künstlichem Jasminblütenöl.

Kl. 23. Nr. 134788 vom 12. Juli 1901. Heine u. Co., Leipzig. Darstellung von künstlichem Citronenöl.

Kl. 23. Nr. 134789 vom 20. März 1902. Schimmel u. Co., Miltitz-Leipzig. Herstellung von künstlichem Ceylonzimtöl.

Kl. 23. Nr. 138211 vom 30. März 1902. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Camphenylidenaceton.

Kl. 23. Nr. 139635 vom 17. Juli 1902. Schimmel u. Co., Miltitz-Leipzig. Darstellung von künstlichem Cassiablütenöl.

Kl. 23. Nr. 139822 vom 23. Juli 1899. Heine u. Co., Leipzig. Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Anwendung von Indol.

Kl. 23. Nr. 139869 vom 29. Dezember 1899. Heine u. Co., Leipzig. Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Indol.

Drittes Kapitel.

Geschichte der Chemie der Riechstoffe.

Die Geschichte der Parfümerie ist uralt. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, daß Ägypter und Juden, Griechen und Römer im Gebrauch der Parfüme wohlbewandert waren. Zu Homers Zeiten war schon jenes Verfahren, den Blumenduft zu gewinnen, bekannt, das noch heute als „Enfleurage" in großartigem Maßstabe ausgeübt wird. Um so jünger ist aber die Geschichte der Chemie der Riechstoffe[1]).

Als schon zahlreiche Einzelbeobachtungen über ätherische Öle vorlagen, begann Dumas[2]) 1833 eine wichtige Untersuchung über einige derselben. Er unterschied bereits Öle, die nur aus Kohlenwasserstoffen bestanden, von sauerstoff-stickstoff- und schwefelhaltigen und stellte ferner die Bruttoformeln für Campher, Borneol, Anethol und Pinenchlorhydrat, den „künstlichen Campher" Kindts, fest. 1837 erschien die berühmte Arbeit von Liebig und Wöhler[3]) über die Zusammensetzung des Amygdalins und seine durch Emulsion erfolgende Inversion zu Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure. Ber-

[1]) Anm. Vgl. die ausführliche historische Einleitung in dem Werke von Gildemeister und Hoffmann. — [2]) Ann. 6, 245. — [3]) Ann. 22, 1.

thelot[1]) führte das Pinenchlorhydrat in Camphen über, dessen optisches Verhalten er prüfte, und unterschied ferner eine Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, sowie eine Anzahl polymerer Verbindungen: $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$, $C_{10n}H_{16n}$. Barbier[2]), Oppenheim[3]) und Kekulé[4]) gelang die Überführung von Terpenen in Cymol. Aber nur der letztere knüpfte Spekulationen über die Konstitution des Terpentinöls an seine Beobachtung. Eine teilweise Synthese eines Terpens — die des Dipentens aus Isopren — rührt von Bouchardat her. Tilden fand 1875 die Reaktion von Nitrosylchlorid auf Pinen, die er in der Folge mit Stenhouse zusammen zur Einteilung der Terpene benutzte.

Ich gehe wohl nicht fehl, wenn ich das von Mitscherlich 1834 entdeckte Nitrobenzol als den ersten synthetisch gewonnenen Körper nenne, der zu Parfümeriezwecken Verwendung fand. Collas führte die Substanz als Mirbanessenz in den Handel ein, und Mansfield stellte sie 1847 durch Nitrierung von Steinkohlenteerbenzol dar. Ums Jahr 1850 erschienen auf dem englischen Markte als aple-oil, pear-oil usw. die Ester organischer Säuren, auf deren Bedeutung als Parfüme A. W. Hofmann 1852 mehrfach hinwies, nachdem Cahours schon 1844 das Methylsalicylat als Hauptbestandteil des Wintergrünöls erkannt hatte. Die wunderbare Fähigkeit der Aldehyde, sich mit Bisulfiten zu vereinigen, wurde 1853 von Bertagnini beobachtet. In der Folgezeit wurde bekanntlich von jener Eigenschaft zur Reinigung und Isolierung von Aldehyden der ausgedehnteste Gebrauch gemacht. 1868 entdeckte Cahours die Darstellung des Benzaldehyds aus Benzalchlorid. 1875 wurde das Cumarin von Perkin, das Vanillin von Haarmann und 1888 der „künstliche Moschus" von Baur synthetisch erhalten.

Unvergängliche Verdienste um die Chemie der Riechstoffe haben sich zwei Männer erworben, Wallach und Tiemann. Das Wirken des ersteren begann 1884. Er nahm mit beispiellosem Erfolge die Untersuchung der ätherischen Öle auf, isolierte ihre Bestandteile und charakterisierte sie durch kristallisierte Derivate. Er stellte zahlreiche Übergänge und Umlagerungen im Terpengebiete sicher und sonderte aus dem Wuste älterer Beobachtungen Wahres und Falsches. Seine Arbeiten bilden die Grundlage, auf der die späteren Forscher mit mehr oder minder großem Glücke weiterarbeiten konnten. Während Wallach ausschließlich theoretische Ziele im Auge hatte, verfolgte Ferdinand Tiemann gleichzeitig außerordentlich praktische Zwecke. Er hat 1876 die Darstellnng des Vanillins aus Eugenol gefunden, die noch heute die einzige ist, nach der in der Technik gearbeitet wird. Er hat ferner zur Aufklärung der Konstitution des Eugenols, Vanillins, Cumarins, Geraniols, Citrals, Camphers usw. sehr viel beigetragen. Seine gemeinsam mit Krüger publizierte Arbeit über das natürliche und künstliche Veilchenaroma (1893) ist klassisch zu nennen. Der Inhalt der Tiemannschen Publikationen ist meist, wie das in der Natur der Sache liegt, durch Patente geschützt. Tüchtige Mitarbeiter haben zu seinem Renommee nicht wenig beigetragen.

[1]) Ann., Suppl. II, 1862, 63, 226. — [2]) Compt. rend. 1872, p. 194. — [3]) Ber. 5, 94. — [4]) Ber. 6, 437 (1873).

Adolf v. Baeyer hat überaus scharfsinnige, zum Teil geniale Untersuchungen über den Bau der Terpene angestellt, F. W. Semmler die Bedeutung der olefinischen Bestandteile der ätherischen Öle erkannt, Widman (1891) die Konstitution des Cymols und seiner Derivate. Zwaardemaker hat sich um die Erkennung der physiologischen Eigenschaften riechender Substanzen hoch verdient gemacht.

Das wissenschaftliche Interesse der Riechstoffchemiker konzentriert sich auch heute noch auf das Terpengebiet. Der Campher zumal, das Schmerzenskind der Chemiker, hat ungezählte Experimentalarbeiten veranlaßt, von der Zeit (1840) an, wo ihn Pélouze durch Oxydation aus dem Borneol gewann, bis 1893, wo Bredt seine berühmte Formel aufstellte, und darüber hinaus bis in die Gegenwart. Die Diskussion der Formeln des Camphers ist äußerst anregend und befruchtend für die Erforschung verwandter Verbindungen geworden, und die Ermittelung seines molekularen Gefüges und seine Synthese sind eine der vornehmsten Aufgaben der modernen Riechstoffchemie.

Wie die zahlreichen künstlichen Parfüme, so haben auch die aus Naturprodukten isolierten reinen Aromatica — Terpineol, Geraniol und Linalool, Borneol und Menthol, Citral und Zimtaldehyd, Carvon, Cineol, Eugenol und Thymol, Safrol und Anethol und viele andere — eine von Tag zu Tag steigende Beachtung erlangt. Dieser Erfolg ist nicht zum wenigsten intelligent geleiteten Firmen zu verdanken, die im wohlverstandenen eigenen Interesse mit dem ganzen Rüstzeug wissenschaftlicher Methoden arbeiten und weit über das augenblickliche technische Bedürfnis hinaus Untersuchungen anstellen (Schimmel u. Co., Heine u. Co. in Leipzig).

Im allgemeinen hat es sich gezeigt, daß die künstlichen Riechstoffe die Naturprodukte nicht verdrängen können, sondern infolge gesteigerten Gebrauchs neben ihnen bestehen. 1898 konnte Adolf Henning[1]) berichten, daß in den letzten zwölf Monaten 100000 Unzen Vanillin in Amerika verbraucht worden waren, ohne daß der Schotenkonsum merklich beeinflußt wurde. Daß dieser Zustand noch lange Zeit andauern wird, ist unzweifelhaft. Immerhin sehe ich eine zeitgemäße Aufgabe der Chemie und Parfümerie darin, die Anwendung von Naturprodukten zugunsten chemisch einheitlicher Körper möglichst zu beschränken.

Reine Substanzen haben unverkennbare Vorteile vor dem Gemenge von Riechstoffen, das uns als ätherisches Öl von der Natur geboten wird. Erstere haben ein charakteristisches, stets gleichbleibendes Aroma, dessen Intensität sich ziffernmäßig ausdrücken läßt, während die Zusammensetzung eines Öles stets schwankt, beeinflußt von Klima und Witterung, Standort und Kultur der Pflanze, also von großenteils unberechenbaren Faktoren. Die ätherischen Öle führen einen Ballast wertloser Bestandteile (Kohlenwasserstoffe) mit sich, und ihre wertvollen Komponenten sind nach Flüchtigkeit und Geruch inhomogen Sie können schon aus diesem Grunde nicht so leicht wie reine Verbindungen ein gutes Parfüm geben, d. h. ein solches, dessen Geruchsarten harmonisch in-

[1]) Journ. Pharm. 5, 53.

einander verklingen und dessen Geruch bis zuletzt gleichbleibend ist. Ein ätherisches Öl kann durch die Anwesenheit schlecht riechender Stoffe unbrauchbar werden. Ich denke an manche Pfefferminzölsorten, in denen Spuren von Methylsulfid vorhanden sind, oder an das Asa foetida-Öl, in welchem der Geruch von angenehm nach Lavendel duftenden Terpenen durch die Gegenwart fürchterlich riechender Schwefelverbindungen völlig verdeckt wird. Alle diese Übelstände fallen weg, wenn man reine chemisch einheitliche Körper benutzt. Letztere lassen zudem vermöge ihrer physikalischen Eigenschaften Verfälschungen leicht erkennen.

Sicher ist es möglich, die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Riechstoffgemische qualitativ und quantitativ nachzuahmen, wenngleich Tiemann[1]) das Gegenteil behauptet. Er weist darauf hin, daß die Natur Vollkommenes schafft, daß wir z. B. auch einen guten Wein nicht durch Mischen der Bestandteile herzustellen imstande sind. Es muß aber dem gegenüber hervorgehoben werden, daß wir zu dem erwähnten Zwecke alle riechenden Bestandteile der Öle kennen müssen, auch diejenigen, die nur in minimaler Menge in ihnen vorkommen. Erst dann können wir die gestellte Aufgabe lösen und sogar Besseres als die Natur erreichen. Ein Beispiel mag das Gesagte erläutern. Hauptbestandteile des Nelkenöls, beide längst bekannt, sind Eugenol und Caryophyllen. Mischt man sie in richtigen Verhältnissen zusammen, so hat die Komposition noch keineswegs den Geruch des natürlichen Nelkenöls. Da wurde im Laboratorium von Schimmel u. Co. die Beobachtung gemacht, daß der Destillationsvorlauf des Öles, Methylamylketon, einen überaus intensiv wie Amylacetat riechenden Körper enthielt. Wenige Tropfen des Ketons dem Gemische von Caryophyllen und Eugenol hinzugefügt, brachten nunmehr den charakteristischen Geruch des Nelkenöls zustande, der sich von dem des natürlichen nicht unterscheiden ließ. In diesem Falle haben wir also die Qualität des Naturproduktes völlig nachgeahmt. Wir haben aber — das muß hervorgehoben werden — durch die Reindarstellung des Eugenols Besseres erzielt. Denn das reine Phenol hat einen viel angenehmeren und feineren Geruch als Nelkenöl.

Dem aufmerksamen Beobachter kann ein eigenartiger Entwickelungsgang der Riechstoffchemie nicht verborgen bleiben. Zuerst die Tendenz, den Geruchsträger konzentriert zu gewinnen. Die Terpene werden als Ballast und Verdünnungsmittel möglichst aus den natürlichen Ölen beseitigt. Man stellt terpen- und stearoptenfreie Öle dar, zweifellos ein Fortschritt. Dann isoliert man die chemisch reinen wohlriechenden Substanzen, Citral, Geraniol, Eugenol usw., die ja das Maximum der Geruchskraft bergen. Jetzt könnte man vielleicht erwarten, daß durch geschickte Mischung dieser reinen Verbindungen homogene und harmonisch wirkende Parfüme geschaffen würden. Stattdessen sieht man mit nicht geringem Erstaunen — vgl. die Patenttabelle im vorhergehenden Kapitel unter 10 —, daß alle Anstrengungen gemacht werden, die ätherischen Öle möglichst genau mit allen ihren minderwertigen und über-

[1]) Ber. 26, 2709.

flüssigen Beimengungen nachzuahmen und das Mengenverhältnis dieser innezuhalten. Man stellt künstliches Citronenöl, Jasminblütenzimtöl u. s. f. dar. Die Bereitung derartiger Mischungen bedeutet meines Erachtens einen entschiedenen Rückschritt und das selbst dann, wenn es sich um sehr teure Öle, Rosenöl, Jasminblütenöl u. a. m., handelt, deren zum Teil charakteristische Bestandteile entweder aus anderen Ölen (Geraniol und Citronellol) oder synthetisch (Anthranilsäuremethylester) wohlfeiler gewonnen werden können. Es scheint mir verkehrt zu sein, geruchlose oder fast geruchlose Verbindungen (Pinen, Benzylalkohol) einem Parfüm beizumischen, Substanzen zu kombinieren, deren Flüchtigkeit grundverschieden ist, und Mengenverhältnisse zu beobachten, durch die bewirkt wird, daß eine Geruchskomponente völlig unterdrückt wird; und das alles nur, um ein „künstliches ätherisches Öl" oder einen „synthetischen Blumengeruch" zu erhalten. Das kommt mir so vor, als ob man Morphin, Narkotin, Thebain, Harze und Säuren zusammen mischen wollte, um künstliches Opium zu bereiten.

Die Entwickelung der Riechstoffchemie ist noch weit vom Abschluß entfernt. Sie ist aber, besonders in Deutschland, zu hoher Vollkommenheit gelangt. Andere Länder haben, bevorzugt durch ihr Klima, die natürlichen Ausgangsmaterialien der Riechstoffe, die wertvollen ätherischen Öle, bequemer als wir. Einen Ersatz hierfür bietet die Schulung der deutschen Chemiker, die es bewirkt hat, daß alle wichtigen künstlichen Aromata in Deutschland zuerst erzeugt wurden. Selbstverständlich hat auch materielles Interesse die Chemiker zu ihren Leistungen angespornt. Im Werdegang der Riechstoffchemie erkennt man noch weit besser als in dem der Farbstoffchemie die Wechselwirkung von Wissenschaft und Technik, ohne die z. B. die Erfindung des Jonons nicht denkbar wäre. Ganz besonders segensreich hat sich unser Patentgesetz gezeigt, das seinem Zweck, die heimische Industrie zu fördern, voll gerecht wurde und die erfinderische Tätigkeit stets rege erhalten hat. Sicherlich wäre das Vanillinproblem noch nicht gelöst, wenn wir Stoffpatente hätten. Ein ganz klein wenig hat aber auch die Mode zu der Entwickelung der Riechstoffchemie beigetragen. Denn Aromatica sind sehr modern geworden, seitdem das Interesse der Organiker an künstlichen Farbstoffen aus leicht ersichtlichen Gründen nachzulassen begonnen hat.

Die folgende Tabelle führt in alphabetischer Reihenfolge die Firmen an, die sich ganz oder teilweise mit der Fabrikation natürlicher oder synthetischer Riechstoffe befassen. Sie kann nicht als vollständig gelten.

C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof bei Mannheim (Cumarin, Terpineol).

Chemische Fabrik Brugg, A.-G., vorm. Dr. Zimmermann u. Co., Brugg, Kanton Aargau (Schweiz).

Chemische Fabrik Cotta, E. Heuer, Cotta-Dresden (Fruchtäther).

Chemische Fabrik Dr. Schmitz u. Co., G. m. b. H., Düsseldorf (Salicylaldehyd, Cumarin, Anisaldehyd).

Chemische Fabrik Ürdingen, Lienau u. Co., Ürdingen a. Rh. (Terpineol).

Chuit, Nacf u. Co., Genf (Riechstoffe).

C. Erdmann, Leipzig-Lindenau (Amylacetat).

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. Els. (künstlicher Moschus).

Franz Fritsche u. Co., Hamburg (ätherische Öle, natürliche und synthetische Produkte, Terpineol, Eugenol, Isoeugenol).

Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr (Benzaldehyd).

Haarmann u. Reimer, chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden a. d. W. (Jonon, Iron, Vanillin, Heliotropin, Cumarin, Terpineol, Benzylacetat, Geraniol, Isoeugenol, Benzaldehyd chlorfrei, Irisöl, künstliches Rosen- und Cassiablütenöl).

E. de Haën, chemische Fabrik „List" in Seelze bei Hannover Terpineol, Cumarin. Fruchtäther, Heliotropin, Mirbanöl).

Heine u. Co., Leipzig (ätherische Öle).

Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul bei Dresden (Cumarin, Anisaldehyd, Vanillin).

E. Merck, Darmstadt (Benzaldehyd, Cumarin, Fruchtäther, Terpineol, Eukalyptol, Anisaldehyd, Heliotropin, Nerolin).

Th. Mühlethaler u. Co., Nyon, Schweiz (künstliche und synthetische Riechstoffe, Parfümkompositionen).

Adolf Pertsch, G. m. b. H., Frankfurt a. M. (synthetische Parfüms, Cumarin, Heliotropin, Vanillin, Wintergreenöl).

Schimmel u. Co., Miltitz-Leipzig (ätherische Öle, synthetische Riechstoffe).

Société Chimique des Usines du Rhône anct Gilliard, P. Monnet et Cartier, A.-G., La Plaine (Schweiz), St. Fons (Rhone) (Rhodinol, Heliotropin, Anisaldehyd, Vanillin, Linalool, Wintergreenöl).

Société Française de l'Industrie Chimique, vorm. Ste Anglo-Française des parfums perfectionnés, Courbevoie bei Paris (synthetische Riechstoffe, Vanillin, Eugenol, Isoeugenol, Cumarin, Heliotropin, Nerolin, Anisaldehyd, Citral, Wintergreen- und Niobeöl, Fruchtäther).

Vereinigte chemische Fabriken, A.-G., Schweinfurt (Fruchtäther, Amylacetat, Butteräther, Valerianäther).

Statistische Angaben über die volkswirtschaftliche Bedeutung der natürlichen und künstlichen Riechstoffe sind im allgemeinen nicht zu geben. Angaben über Ein- und Ausfuhr von Gewürzen, Parfümerien usw. interessieren uns hier nicht. Der amtlichen Statistik, welche die Ein- und Ausfuhr von Rohstoffen und Erzeugnissen der chemischen Industrie im deutschen Zollgebiete angibt, lassen sich folgende Zahlen entnehmen, die als Beispiele gelten mögen. Im Januar—Juni 1902 betrug die Ausfuhr bzw. Einfuhr an:

Ätherischen Ölen . . .	220000	235100 kg netto
Campher	241400	531800 „ „
Vanillin	2200	4100 „ „

Ernst Erdmann schätzt den Wert der deutschen Ein- und Ausfuhr an ätherischen Ölen und Parfümerien auf 18000000 Mk. (Durchschnitt der Jahre 1896 und 1897), den Wert der jährlichen Rosenölerzeugung in der ganzen Welt auf etwa 2 Mill. Mk., an Pfefferminzöl an $2^1/_2$ Mill., den Export sizilianischer Essenzen (Bergamott-, Citronen-, Pomeranzenöl) auf 6 Mill. Mk.

Viertes Kapitel.

Vorkommen von Riechstoffen in der Natur. Pflanzenphysiologie.

Über die ätherischen Öle ist so viel geschrieben worden, daß ich mich mit einem Hinweis auf die Literatur begnügen kann. Ich will mich in diesem Kapitel darauf beschränken, einige Punkte, die allgemeines Interesse zu haben scheinen, hervorzuheben.

Stark riechende Stoffe sind ungemein weit verbreitet. Mit wohlriechenden geht die Natur sparsamer um. Sie ersetzt durch Intensität des Geruchs den Mangel an Quantität.

Das Tierreich liefert außer Moschus, Zibet, Ambra und einigen selteneren Stoffen keine wertvollen Parfüms. Im Pflanzenreich sind zahlreiche Mikroorganismen tätig, uns mit Gerüchen zu verdrießen: Fäulniserreger, Tetanus- und Cholerakulturen, der Bacillus prodigiosus und viele andere. Oft genug aber produzieren Bakterien angenehme Düfte. Otto E. Erdmann[1]) züchtete auf Semmeln einen Pilz, der nach einigen Tagen deutlichen Ananasgeruch verbreitete. Junge Kulturen von Pseudomonas fragariae[2]) entwickeln Ananas- und Erdbeergeruch und erteilen sterilisierter Milch ein sehr angenehmes Aroma und den Geschmack frischer Milch. Ähnliche Eigenschaften besitzt das Bacterium fragi[3]), das allen Nährböden, außer Kartoffeln, am ausgeprägtesten aber der Gelatine und Bouillon, Erdbeergeruch verleiht. Der Bazillus, dem unipolare Geißeln Eigenbewegung verleihen, zeigt auf Milchzucker-Gelatineplatten ein charakteristisches Wachstum. Das Aroma der Butter zu erzeugen, ist eine ganze Reihe von Bakterien beschäftigt. Es ist nicht gelungen, durch Reinkulturen derselben den typischen Geruch zu gewinnen[4]). Aber man erkannte, daß viele Milchbakterien den Geschmack der Butter günstiger als ihren Geruch

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 99, 387 (1866). — [2]) Th. Gruber, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. II, 9, 705. — [3]) Wilhelm Eichholz, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. 1902, II, 9, 425. — [4]) H. W. Conn, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. II, 3, 177.

beeinflussen, und daß gewisse peptonisierende Mikroben ein Aroma liefern, das dem normaler Butter nahesteht. Vielfach wird der Moschuspilz[1]) (Fusisporium moschatum Kitasato, Selenosporium aquaeductum Rabenhorst und Radlkofer, Fusarium aquaeductum Lagerheim) beobachtet, der zu den Ascomyceten gehört. Eysert fand ihn in Braunschweig vielfach an Mühlenrädern und Turbinen, v. Lagerheim in den Nutzwässern Upsalas und im Würzburger Wasser. Der Pilz bildet grauweiße Schlammmassen oder lederartige Überzüge. Der Geruch wird auf Bouillon und Getreideinfus besonders rein erzeugt. Der Moschuspilz verträgt keine höhere Temperatur und ist nicht pathogen. Der Geruchsträger ist in Alkohol löslich. Naturgemäß ist es ungemein schwierig, dergleichen Riechstoffe zu isolieren. v. Babes[2]) will einen nach Lindenblüten duftenden Körper aus Reinkulturen des Bacillus pyocyaneus β in Nadeln kristallisiert erhalten haben. Der Riechstoff wurde mit Paraffinöl extrahiert, aus der Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und durch Destillation im Vakuum bei niederer Temperatur rein erhalten. Wieviel Kulturen diesem Zwecke geopfert wurden, ist mir leider nicht bekannt.

In nennenswerten Mengen werden Riechstoffe nur von höher organisierten Pflanzen produziert. Sie sind es auch, die vorzugsweise in den Dienst unserer Kultur treten. Freilich gewinnen wir eine Anzahl wohlriechender Naturprodukte (Vanillin, Cumarin, Benz- und Anisaldehyd und viele andere) künstlich billiger und bequemer als durch Verarbeitung von Pflanzenteilen.

Die meisten Pflanzen verdanken ihren Geruch einem komplizierten Gemisch verschiedener Verbindungen, wenige einem einzigen Körper. Der Geruchsträger in der Veilchenwurzel ist das Iron, in der Vanille das Vanillin. In anderen Pflanzen herrscht ein Bestandteil jedenfalls so stark vor, daß die Beimengungen bedeutungslos erscheinen, so im Waldmeister das Cumarin, im Gaultheriaöl das Methylsalicylat, im Nelkenöl das Eugenol, im Anisöl das Anethol, im Cassiaöl das Zimtaldehyd usw.

Am Aufbau von Riechstoffen beteiligen sich fast alle Pflanzenfamilien. Am reichsten an Öl sind Labiaten, Umbelliferen, Cruciferen und Lauraceen. Nur Phanerogamen liefern ätherische Öle. Monokotyledonen stellen mehr wohlriechende Pflanzen als Dikotyledonen. Wenngleich jeder Pflanzenteil Duftstoffe erzeugen kann, so ist doch gewöhnlich ein bestimmter bevorzugt; Früchte und Samen sind meist reich an Öl, Blumenblätter arm.

Ihrem chemischen Charakter nach gehören die Aromata der ätherischen Öle fast allen bekannten Gruppen an, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und Estern, Aldehyden und Ketonen, Phenolen und Phenoläthern, Lactonen. Stickstoffhaltig sind natürliche Riechstoffe nur ausnahmsweise. Abgesehen von den wenig riechkräftigen Nitrilen,

$$C_6H_5CN,\ C_6H_5CH_2CN,\ C_6H_5CH_2CH_2CN,\ C_6H_5CH{<}^{OH}_{CN},$$

findet man die Methylester der Anthranilsäure und Methylanthranilsäure und

[1]) S. Kitasato, Centralbl. f. Bakteriologie und Parasitenk. 5, März 1889, v. Lagerheim, ebenda 9, 655. — [2]) Compt. rend. soc. biolog. 41, 438.

Indol in Pflanzenölen, dagegen keine Körper mit Nitrogruppen. Sehr selten sind Fettsäureester niederer Alkohole (Methyl- und Äthylalkohol), weit verbreitet dagegen solche der höheren Terpenalkohole (Geraniol, Linalool, Borneol, Menthol). Alicyklische Aldehyde sind unter pflanzlichen Geruchsträgern noch nicht gefunden worden, aromatische Ketone vereinzelt (o-Oxyacetophenon). Salicylsäuremethylester ist in 18 Proz. aller ätherischen Öle enthalten (Schimmel u. Co.), besonders in Leguminosen, aber auch in einer oder mehreren Arten der Aurantiaceen, Zelastrineen, Kompositen, Kupuliferen, Ebenazeen, Euphorbiaceen, Gramineen, Jasmineen, Lonicereen, Meliosmeen, Myrtaceen, Olacineen, Polygaleen, Rhamneen, Rosaceen, Rubiaceen, Sagindaceen, Staphyleaceen, Tiliaceen.

Die Epidermiszellen[1]) der Oberfläche der Blumenblätter bergen das ätherische Öl, desgleichen die Kelchblätter. Nur selten findet sich auf beiden Seiten Öl, besonders, wenn die Blütenorgane vollständig in der Knospe verborgen sind. In Orangeblüten sind verschieden riechende Öle nachweisbar. Eines wird von den Säcken, die an der Unterfläche der Blumen- oder Kelchblätter liegen, abgesondert und besitzt etwa das Aroma des Petitgrainöls. Ein anderes bildet sich z. B. in der Epidermis beider Seiten der Blumenblätter. Letzteres hat den feinen Geruch des Neroliöls. Die Blätter der Centifolien sind um so wohlriechender, je näher sie dem Mittelpunkte der Blume stehen[2]).

Die verschiedenen Teile der Pflanzen enthalten fast stets dieselben riechenden Bestandteile. Immerhin gibt es charakteristische Ausnahmen. Zimtblätteröl besteht im wesentlichen aus Zimtaldehyd, das zugehörige Wurzelöl aus Eugenol. Sassafrasrindenöl enthält etwa 80 Proz. Safrol neben Eugenol und Campher, Blätteröl derselben Pflanze kein Safrol, sondern Citral und Ester des Geraniols und Linalools. Auch quantitativ sind die Unterschiede manchmal bedeutend: Öl der Blätter des Mandarinenbaumes (Citrus madurensis) ist zur Hälfte Methylanthranilsäuremethylester, der in dem aus Schalen gewonnenen Öl nur in Spuren vorkommt.

Manchmal deutet die chemische Konstitution der Ölbestandteile auf einen genetischen Zusammenhang hin. Im Spanisch-Hopfenöl: Cymol, Linalool und Carvacrol, im Kümmelöl: Limonen und Carvon, in verschiedenen Ölen: Methylheptenon, Linalool, Geraniol und Citral oder Geraniol und Citronellol, im französischen Bitterfenchelöl: Anisaldehyd, Anissäure, Anethol und Anisketon. Weniger auffallend als wichtig ist es, daß die Pflanze oft labile Körper (Carvon, Eugenol, Safrol, Estragol, Apiol usw.) aufbaut. Das ist erklärlich, weil die Umwandlung obiger Substanzen in die beständigeren Isomeren (Carvacrol, Isoeugenol, Isosafrol, Anethol, Isoapiol) erst unter dem Einfluß starker Agentien, Wärme, Säuren, Alkalien erfolgt. Isosafrol und Isoapiol finden sich überhaupt nicht im Pflanzenreich, Isoeugenol als Methyläther vereinzelt. Ob Anethol und Carvacrol primär im Pflanzenorganismus erzeugt werden oder erst aus den labilen Isomeren durch Umlagerung, muß dahingestellt bleiben.

---

[1]) A. Mesnard, Compt. rend. de l'Acad. des sciences 115, 892. — [2]) Monthus, Journ. de Pharm. d'Anvers, Juli—August 1863.

Da die Blumenblätter nichts anderes sind als Blätter, die sich neuen Funktionen in neuer Gestalt angepaßt haben, so ist anzunehmen, daß das Chlorophyll die Muttersubstanz der Riechstoffe ist, wie es sich unter anderen Umständen in Farb- und Gerbstoffe verwandeln kann. Jemehr von letzteren gebildet werden, destoweniger Riechstoffe kommen zur Entfaltung. Blumen mit grünen Blättern sind geruchlos. Die tanninreichen Kompositen riechen unangenehm. Weiße Blüten[1]) sind am häufigsten wohlriechend; dann kommen die gelben und roten, zuletzt die blauen. Orangegelbe und braune Blumen scheinen oft unangenehme Gerüche auszuhauchen. Über diese Verhältnisse existieren Zahlen, die ich aber nicht anführen möchte, weil sie doch gar zu willkürlich sind. Das blaue Pigment ist von den geruchsbildenden Organen der Pflanze ziemlich gesondert[2]).

Mehr als der Sauerstoff ist das Licht die Ursache chemischer Umsetzungen in der Pflanze[3]). Es schafft ihr Nahrungsstoffe und bewirkt Entstehung und Entbindung von Gerüchen. Die Stärke des Duftes hängt von dem Wasserdruck in den Pflanzenzellen ab, der seinerseits vom Lichte, d. h. von dessen Wärmestrahlen reguliert wird. Pflanzen, die einer Überfülle von Licht ausgesetzt sind, duften weniger angenehm als solche, in denen eine mäßige Lichtwirkung den angemessenen Wasserdruck herstellt. Daher schaffen häufig nicht der Süden, sondern die gemäßigten Zonen die angenehmsten Gerüche. Südweine entbehren der Blume, deutsches Obst ist hervorragend aromatisch, die Vorzüge von Gebirgspreißelbeeren und nordischen Erdbeeren sind allbekannt. Deutsches Rosenöl ist feiner als türkisches, nordische Veilchen duften lieblicher als südländische. England liefert das feinste Pfefferminzöl.

Im Einklang mit den besprochenen Tatsachen steht die Beobachtung, daß viele Pflanzen nachts stärker als am Tage duften. Nach Marren beginnt die Orchidee Habenaria sifolia erst in der Dämmerung ihr starkes, angenehmes Parfüm auszuhauchen, dessen Intensität mit der Dunkelheit zunimmt, um mit dem Morgengrauen zu verschwinden. Auch in diesem Falle ist der von der Sonnenwärme beeinflußte Wasserdruck von ausschlaggebender Bedeutung. Nach Trinchinetti[4]) öffnen sich die Blüten von Mirabilis jalapa, dichitoma und longiflora, Datura ceratocaula, Nyctanthesarbor tristis, Cereus grandiflorus, nycticallus und serpentinus, Mesembryanthemum noctiflorum usw. abends, um während der Nacht zu duften, während die Blüten von Convolvulus arvensis, Cucurbita pepo, Nymphaea alba und coerulea morgens aufgehen und am Tage ihren Wohlgeruch ausströmen lassen. Bei offener Blüte riechen Cestrum diurnum, Coronilla glauca und Cacalia septentrionalis nur am Tage, Pelargonium triste, Cestrum nocturnum, Hesperis und Gladiolus tristis nur bei Nacht. Ähnliches hat Balfour beobachtet. Manche Pflanzen verbreiten am Tage bei warmem Wetter weit stärkeren Geruch als bei kaltem[5]). Die Ausbeute an Neroli- und Petitgrainöl

[1]) James Britton, Arch. d. Pharm. 202, 68 (1873). — [2]) Hünefeld, Journ. f. prakt. Chemie 9, 232 (1836). — [3]) Eugen Mesnard, Prometheus 1896, S. 815. — [4]) Vgl. Hirzel, Die Toilettenchemie, Leipzig 1892, S. 23. — [5]) Pharm. Centralhalle 34, 620 (1893).

ist an schönen Tagen etwas größer als an Regentagen. Eine Platanthera bifolia riecht schwächer, wenn sie vor dem Aufblühen bedeckt worden ist, als wenn sie sich im offenen Raume entfaltet hat. Entzieht man Reseda odorata und Mathiola incana während der Blütezeit dem Licht, so leidet ihr Geruch. In diesem Falle ergibt die mikroskopische Untersuchung, daß die ölführenden Zellen schlecht entwickelt sind. An einem sonnigen Orte kommt umgekehrt der Duft von Nicotiana longiflora nicht zur vollen Intensität. Mit dem Verschwinden des Geruchs fällt das der Stärke in den Blumenblättern zusammen. Derartig degenerierte Pflanzen erzeugen Stärke und Riechstoff gleichzeitig wieder, sobald man sie in Zuckerwasser stellt.

Witterung und Kultur beeinflussen die Bildung von Riechstoffen. Der Estergehalt des Bergamottöls [1]) ist um so größer, je älter das Kulturland ist, und je normaler die Witterungsverhältnisse sind. Die Estermenge ist gering, wenn die Pflanzen auf einem Boden, der durch Überschwemmungen gelitten hat, gewachsen sind. Doch darf nicht verschwiegen werden, daß Hancard und Satie [2]) diese Angaben bestreiten. Die Verhältnisse sind noch nicht genügend geklärt, zumal da bei der Destillation eine teilweise Verseifung der Ester stattzufinden scheint.

Eugène Charabot hat eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um zu ermitteln, wie das Mengenverhältnis der Bestandteile eines ätherischen Öls von dem Vegetationsprozeß abhängig ist. Das Bergamottöl [3]) aus grünen Früchten enthielt 0,289 Proz. freie Säuren, 33,8 Proz. Ester, 13,9 Proz. Linalool, 5,9 Proz. Bergapten; Öl aus reifen Früchten enthielt 0,283 Proz. Säuren, 37,3 Proz. Ester, 5,9 Proz. Linalool, 5,5 Proz. Bergapten. Mit dem Reifen der Früchte vermehrt sich der Gehalt an Terpenen und Estern, während die Linaloolmenge beträchtlich, die Säuremenge wenig abnimmt. Der Prozentgehalt der Terpene an Limonen und Dipenten bleibt konstant. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Pelargonöl [4]). Interessant ist ferner, daß die Menge des Citronellols in diesem Öle beim Reifen der Früchte stärker zunimmt als die des Geraniols. Das Estergemisch im algerischen Geraniumöl [5]) ist reicher an Geraniol als das Gemenge der freien Alkohole. Diese Erscheinung findet eine plausible Erklärung durch die Tatsache, daß sich Citronellol glatter als Geranioleſter esterifizieren läßt. Lavendelöl [6]) wird reicher an Linalool und ärmer an Geraniol, je weiter die Entwickelung der Pflanze fortschreitet. Der letztgenannte Alkohol ist also der beständigere. Bei Beginn der Vegetation ist das Pfefferminzöl [7]) reich an Menthol, arm an Ester. In dem Maße, wie sich die grünen Teile der Pflanze entwickeln, nimmt auch die Veresterung ihren Fortgang, während sich gleichzeitig die Menge des Menthons auf Kosten des Menthols vergrößert. Diese Oxydation findet nicht in den Blättern, sondern in der Blüte statt, so daß das Öl der Blütenstände menthon-

[1]) Schimmel u. Co., Geschäftsbericht, April 1895, S. 26. — [2]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 23, 605. — [3]) Compt. rend. 129, 728. — [4]) E. Charabot, Ann. Chim. Phys. [7] 21, 207. — [5]) E. Charabot u. A. Hébert, Bull. Soc. Chim. [3] 25, 955. — [6]) E. Charabot, Ann. Chim. Phys. [7] 21, 207. — [7]) Charabot, vgl. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 985.

reich ist. Aus den wenigen Untersuchungen kann man folgende Schlüsse ziehen: In den Organen der Pflanze, in denen die Chlorophyllentwickelung vorherrscht, bilden sich zur Zeit der lebhaften Assimilation die Terpenalkohole, aus diesen durch Einwirkung von Säuren die Ester, bzw. durch Wasserabspaltung die Terpene. Wenn die Assimilation durch die Atmungsenergie unterdrückt wird, findet die Oxydation der Alkohole zu Ketonen (bzw. Aldehyden) statt. Es ist natürlich unbedingt nötig, bei der Beurteilung dieser Vorgänge die größte Vorsicht walten zu lassen, weil die Methoden, welche die Trennung der Ölbestandteile gestatten, zurzeit noch weit davon entfernt sind, quantitativ zu sein. Ferner hat sich neuerdings gezeigt, daß das Destillationswasser[1]) ätherischer Öle beträchtliche Mengen gewisser Alkohole und Ester aufgelöst enthält, eine Tatsache, die bei Charabots wertvollen Arbeiten nicht berücksichtigt worden ist. Das Destillationswasser des Rosenöls[2]) ist z. B. so reich an Phenyläthylalkohol, daß man diesen als den quantitativ stärksten Bestandteil der Rosenriechstoffe betrachten muß. Das „Wasseröl" der Jasmin- und Orangeblüten birgt wertvollere Riechstoffe als das ungelöste Öl. Die vom Wasser aufgenommenen Stoffe stehen in einem ganz anderen Mengenverhältnis zueinander als die ungelösten, wie leicht erklärlich. Anthranilmethylester ist deshalb im Neroliwasseröl stärker vertreten als im Neroliöl selbst[3]).

Es sei noch hinzugefügt, daß reife Früchte ein qualitativ besseres Öl als unreife geben (Bergamottfrüchte, Koriander- und Kümmelsamen[4]). Die Quantität des Öls wird von dem Reifezustand verschieden beeinflußt. Sie vermindert sich bei Bergamottfrüchten mit zunehmender Reife, während sie bei Korianderfamen größer wird.

Als festgestellt kann betrachtet werden, daß die Riechstoffproduktion der Pflanze mit dem Leben, d. h. mit dem Pflücken nicht erlischt, sondern vielmehr qualitativ und quantitativ fortschreitet[5]). Indol wird sicher, Anthranilsäuremethylester vielleicht von den Jasminblüten erst nach dem Pflücken hervorgebracht. Die Menge des durch „Enfleurage" gewonnenen Jasminblütenöls oder Tuberosenöls ist viel größer als die durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln aus den Blüten erhaltene. Die Abfallblüten, die bei der Enfleurage zurückbleiben, schließen noch etwa ebensoviel Öl wie frische Blüten ein. In diesem Falle hat sich eine zuerst von J. Passy[6]) ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß eine Gruppe von Blüten (Jasmin, Tuberose) nur geringe Mengen von Duftstoffen erzeugen und den durch Verdunsten verlorenen Teil stetig neu bilden, während eine zweite Gruppe (Rosen) große Vorräte harzigen Öles aufspeichert.

Gewisse Riechstoffe kommen nicht als solche, sondern in glykosidischer

---

[1]) Albert Hesse u. Otto Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie 66, 481. — [2]) H. v. Soden u. W. Rojahn, Ber. 33, 3063 und 33, 1720. — [3]) Albert Hesse u. Otto Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie 66, 481. — [4]) Schimmel, Geschäftsbericht, Oktober 1895, S. 12, u. Oktober 1896, S. 45. — [5]) Albert Hesse, Ber. 33, 1585; 34, 291 u. 2916; 36, 1459; vgl. auch E. Erdmann, Ber. 34, 2281 u. 35, 27. — [6]) Compt. rend. 124, 783.

Form in der Pflanze vor. Vanillin[1]) ist im Cambialsaft der Coniferen als Glykosid gebunden. Die frisch geerntete Vanillefrucht ist feucht geruchlos[2]). Der Vanillesaft birgt ein hydrolisierend wirkendes Ferment (Emulsin) und eine Oxydase. Ersteres führt das Glykosid in Coniferylalkohol, letztere diesen in den Riechstoff über. Es verdient Beachtung, daß in allen Teilen der Pflanze Mangan vorkommt, das vielleicht als Sauerstoffüberträger fungiert. Die Wirkung der Oxydase wird zur vollen Geltung gebracht, wenn man die Früchte vor dem Trocknen 20 Sekunden lang in 80 bis 85° warmes Wasser taucht. Sie nehmen dann im Innern eine Temperatur an, die 50° nicht überschreitet und den Oxydationsprozeß fördert. Auch im Saft frischer Blätter der Vanillepflanze, im Kork usw. ist Vanillin als Glykosid verborgen. Der Geruch kann durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht entwickelt werden. Ähnlich geht wahrscheinlich die Bildung des Piperonals vor sich, während die Entstehung des Salicylsäuremethylesters ein wesentlich einfacherer Prozeß ist. Der Ester liegt als Glykosid (Gaultherin; Schneegans, Gerock) in der Pflanze vor [Gaultheria procumbens, Spiraea ulmaria[3]), Spiraea filipendula[3]), Spiraea palmata[4]), Monatropa hypopithis[5]), Betula lenta[5])], und zwar besonders in den Wurzeln, Rhizomen und unteren Teilen des Krautes. Die Spaltung erfolgt durch ein Enzym „Gaultherase". In Spiraea kamschatica[5]) konnte außer dem Gaultherin ein zweites Glykosid, „Spiräin", nachgewiesen werden, das unter dem Einfluß der Gaultherase Salicylaldehyd entbindet. Auch die Riechstoffe des Senfsamens[6]), des Löffelkrauts[7]) und der Baldrianwurzel[8]) verdanken Glykosiden ihre Entstehung.

Zum Schluß mag auf eine Beobachtung hingewiesen werden, die sich beim Studium der natürlichen Riechstoffe aufdrängt. Sie enthalten zum weitaus größten Teil 10 Kohlenstoffatome, eine Tatsache, die bei näherer Betrachtung verständlich wird. Die Natur hat einen horror vor dem Alkohol. Die Gruppen —CH_3, —O—CH_3, —O—CH_2—O— kommen überaus oft in Riechstoffen[9]) vor, desgleichen die Reste C_3H_5, C_3H_6 und C_3H_7[10]), C_2H_5 und O—C_2H_5 dagegen nicht oder doch nur ganz ausnahmsweise[11]). Danach scheint es, als ob die Pflanze aus den ein Kohlenstoffatom enthaltenden Gruppen sofort die aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden und aus diesen wiederum durch Verdoppelung den Sechsring aufbaut. In der Tat finden wir in zahlreichen natürlichen Riechstoffen das Kohlenstoffskelett —C—C_6—C_3 (Pinen, Camphen, Limonen, Terpinolen, Menthen, Borneol, Terpineol, Menthol, Cineol, Thymol,

---

[1]) Tiemann u. Haarmann, Ber. 7, 613. — [2]) H. Molisch, Ber. d. botan. Ges. 19, 350; Henry Lecomte, Compt. rend. 133, 745. — [3]) W. W. Beijerinck, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. II, 5, 425. — [4]) Derselbe, ebenda. — [5]) Em. Bourquelot, Compt. rend. 122, 1002. — [6]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 235, 44. — [7]) Derselbe, ebenda 237, 92. — [8]) Carles, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 12, 148. — [9]) Wie auch in Alkaloiden! — [10]) Auch Formaldehyd CH_2O und Aceton C_3H_6O sind ja mehrfach in Pflanzen nachgewiesen worden. — [11]) Als Ester, einmal als Hydrochinonmonoäthyläther, einmal als p-Methoxyzimtsäureäthylester. Es ist keineswegs sicher, daß die Bildung der Äthylgruppe in diesen Fällen primärer Natur ist!

Carvacrol, Cuminaldehyd, Campher, Fenchon, Carvon, Thujon, Pulegon, Menthon), und meist enthalten auch die offenen Ketten (Citral, Citronellal, Geraniol, Citronellol, Linalool) eine analoge Atomgruppierung, wie durch Ringschluß sofort erkennbar ist.

Tabellarische Übersicht der Pflanzen, welche ätherische Öle liefern [1]).

Polypodiaceae.

Aspidium Filix mas — Wurmfarnöl.

Pinaceae.

Larix decidua — Lärchenterpentinöl, Lärchennadelöl.
Pinus australis, P. Taeda, P. cubensis, P. palustris — Amerikanisches Terpentinöl.
— Pinaster — Französisches Terpentinöl.
— Laricio — Österreichisches Terpentinöl.
— silvestris — Kienöl und Kiefernadelöl.
— Ledebourii — Kienöl, russisches Terpentinöl und sibirisches Fichtennadelöl.
— Khasya, P. Mercusii — Burma-Terpentinöl.
— montana — Latschenkieferöl.
— Cembra — Nadelöl.
— Sabiniana — Kalifornisches Terpentinöl.
Picea excelsa — Terpentinöl und Fichtennadelöl.
— alba — Nadelöl.
— nigra — Nadelöl.
Abies alba — Edeltannennadelöl, Edeltannenzapfenöl und Terpentinöl.
— balsamea — Nadelöl
— canadensis — Nadelöl } Kanadabalsamöl.
— Fraseri — Nadelöl
— Reginae Amaliae — Zapfenöl.
Cedrus Libani — Libanoncederöl.
Sequoia gigantea — Sequojaöl.
Callitris quadrivalvis — Sandarakharzöl.
Thuja occidentalis — Thujaöl.
— orientalis — Öl der Wurzeln.
Cupressus sempervirens — Cypressenöl.
Chamaecyparis obtusa — Hinokiöl.
Juniperus communis — Wacholderbeeröl.
— oxycedrus — Öl der Beeren.
— phoenicea — Öl der Beeren.
— Sabina — Sadebaumöl.
— virginiana — Cedernholz- und Cedernblätteröl.

Pandanaceae.

Pandanus odoratissimus — Öl der Blüten.

Gramineae.

Andropogon Schoenanthus — Palmarosaöl und Gingergrasöl.
— citratus — Lemongrasöl.

---

[1]) Die Pflanzen sind nach den natürlichen Familien — nach Englers Syllabus, 2. Aufl., Berlin 1898 — geordnet. Die Herren Gildemeister und Hoffmann haben in liebenswürdiger Weise gestattet, die Tabelle ihrem Buche (S. 280 ff.) zu entnehmen.

Andropogon muricatus — Vetiveröl.
— nardus — Citronellöl.
— odoratus — Öl des Krautes.
— laniger — Kamelgrasöl.

Araceae.

Acorus Calamus — Kalmusöl, Kalmuskrautöl und japanisches Kalmusöl.

Liliaceae.

Sabadilla officinalis — Sabadillöl.
Aloë vulgaris — Aloeöl.
Xanthorrhoea hastile — Xanthorrhöaöl.
Allium sativum — Knoblauchöl.
— Cepa — Zwiebelöl.
— ursinum — Bärlauchöl.

Iridaceae.

Crocus sativus — Safranöl.
Iris florentina, I. pallida, I. germanica — Irisöl.

Zingiberaceae.

Curcuma longa — Curcumaöl.
— Zedoaria — Zitwerwurzelöl.
Kaempferia rotunda — Öl der Wurzeln.
Hedychium coronarium — Öl der Blüten.
Alpinia Galanga — Galgantöl.
— malaccensis — Öl der Wurzeln.
— nutans — Öl der Wurzeln.
Zingiber officinale — Ingweröl.
Elettaria Cardamomum — Ceylon- und Malabar-(Madras-)Kardamomenöl.
Amomum Cardamomum — Siam-Kardamomenöl.
— Melegueta — Paradieskörneröl.
— aromaticum — Bengal-Kardamomenöl.
— spez.? — Kamerun-Kardamomenöl.
— angustifolium — Kararima-Kardamomenöl.

Piperaceae.

Piper nigrum — Pfefferöl.
— longum — Langpfefferöl.
— ovatum — Öl der Blätter.
— Lowong — Öl der Früchte.
— Clusii — Aschantipfefferöl.
— Cubeba — Cubebenöl.
— angustifolium — Maticoöl.
— Betle — Betelöl.
Potomorphe umbellata — Öl der Blätter.
Artanthe geniculata — Öl der Blätter.
Ottonia anisum — Öl der Wurzeln.

Salicaceae.

Populus nigra — Pappelknospenöl.

Myricaceae.

Myrica Gale — Gagelöl.
— cerifera — Wachsmyrtenöl.
— asplenifolia — Öl der Blätter (Komptoniaöl).

Juglandaceae.

Juglans regia — Walnußblätteröl.

Betulaceae.

Betula lenta — Birkenrindenöl (Wintergrünöl).

Moraceae.

Humulus Lupulus — Hopfenöl.
Cannabis sativa — Hanföl.

Santalaceae.

Santalum album — Ostindisches Sandelholzöl.
— Preissianum — Südaustralisches Sandelholzöl.
— cygnorum — Westaustralisches Sandelholzöl.
— Yasi — Fidschi-Sandelholzöl.
Unbekannt — Afrikanisches Sandelholzöl.

Aristolochiaceae.

Asarum europaeum — Haselwurzelöl.
— canadense — Kanadisches Schlangenwurzelöl.
— Serpentaria — Virginisches Schlangenwurzelöl.
— Clematitis — Osterluzeiöl.

Chenopodiaceae.

Chenopodium ambrosioides var. anthelminticum — Amerikanisches Wurmsamenöl.

Ranunculaceae.

Paeonia Moutan — Öl der Wurzel.
Nigella sativa — Schwarzkümmelöl.
— damascena — Öl der Samen.

Magnoliaceae.

Michelia Champaca — Champacaöl.
— longifolia — Öl der Blüten.
Illicium verum — Sternanisöl.
— anisatum — Japanisches Sternanisöl.
Drimys Winteri — Wintersrindenöl.

Anonaceae.

Cananga odorata — Ylang-Ylangöl und Canangaöl.

Myristicaceae.

Myristica fragrans — Macisöl und Muscatnußöl.

Monimiaceae.

Peumius Boldus — Boldoblätteröl.
Atherosperma moschata — Atherospermaöl.
Citriosma oligandra — Öl der Blätter und Rinde.
— cujabana — Öl der Blätter und Rinde.
— apiosyce — Öl der Blätter und Rinde.
Unbekannte Monimiacee — Paracotorindenöl.

Lauraceae.

Cinnamomum Camphora — Campheröl.
— zeylanicum — Ceylonzimtöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl.
— Cassia — Caſſiaöl.
— Loureirii — Japaniſches Zimtöl.
— Kiamis — Öl der Rinde.
— Culilawan — Culilawanöl.
— Wightii — Öl der Rinde.
— Oliveri — Öl der Rinde.
Persea gratissima — Öl der Blätter.
— caryophyllata — Nelkenzimtöl.
Nectandra Puchury — Pichurimöl.
— Caparrapi — Caparrapiöl.
Ocotea caudata — Guayana-Linalonöl.
— Spezies? — Ocoteaöl.
Nectandra oder Ocotea Spezies? — Venezuela-Campherholzöl.
Sassafras officinale — Saſſafrasrindenöl und Saſſafrasblätteröl.
Cryptocaria moschata — Cryptocariaöl.
— pretiosa — Öl der Rinde.
Laurus nobilis — Lorbeerblätteröl und Lorbeerbeerenöl.
Lindera sericea — Curomojiöl.
Oreodaphne californica — Kaliforniſches Lorbeeröl.
Benzoin odoriferum — Spicewoodöl.
Tetranthera citrata — Tetrantheraöl.
Unbekannte Lauracea — Maſſoyrindenöl.

Cruciferae.

Lepidium sativum — Kreſſenöl.
Thlaspi arvense — Öl des Krautes.
Cochlearia officinalis — Löffelkrautöl.
— Armoracia — Meerrettigöl.
Alliaria officinalis — Lauchhederichöl.
Brassica nigra, Br. juncea — Senföl.
Sinapis alba — Weißes Senföl.
Nasturtium officinale — Brunnenkreſſenöl.
Raphanus sativus und R. niger — Rettigöl.

Resedaceae.

Reseda odorata — Reſedablütenöl und Reſedawurzelöl.

Hamamelidaceae.

Liquidambar orientale — Storaxöl.
— styraciluum — Storaxöl, Storaxblätteröl.
Altingia excelsa — Raſamaloöl.

Rosaceae.

Spiraea Ulmaria — Spiräaöl.
Rosa damascena — Roſenöl.
— centifolia — Roſenöl.
Prunus Amygdalus, P. Armeniaca, P. Persica — Bittermandelöl.
— Laurocerasus — Kirſchlorbeeröl.
— virginiana — Wildkirſchrindenöl.

Leguminosae.

Copaifera officinalis, C. guajanensis, C. coriacea, C. Langsdorffii, C. confertiflora, C. oblongifolia, C. rigida — Copaivabalsamöl.
Myrocarpus fastigiatus — Cabriuvaholzöl.
Genista tridentata — Carquejaöl.
Indigofera galegoides — Öl der Blätter.
Caesalpinia Sappan — Sappanöl.
Toluifera Balsamum — Tolubalsamöl.
Myroxylon peruiferum — Öl der Blätter.

Geraniaceae.

Pelargonium odoratissimum, P. capitatum, P. roseum — Geraniumöl.

Tropaeolaceae.

Tropaeolum majus — Kapuzinerkressenöl.

Erythroxylaceae.

Erythroxylon Coca — Cocablätteröl.

Zygophyllaceae.

Bulnesia Sarmienti — Guajakholzöl.

Rutaceae.

Xanthoxylum piperitum — Pfefferöl.
— Hamiltonianum — Öl der Samen.
Ruta graveolens — Rautenöl.
Boronia polygalifolia — Boroniaöl.
Barosma betulina, B. serratifolia — Buccoblätteröl.
Empleurum serrulatum — Öl der Blätter.
Pilocarpus Jaborandi — Jaborandiblätteröl.
Cusparia trifoliata — Angosturarindenöl.
Toddalia aculeata — Toddaliaöl.
Citrus Limonum — Citronenöl.
— Aurantium — Süßpomeranzenöl, Süßpomeranzenblütenöl.
— Bigaradia — Bitterpomeranzenöl, Orangenblütenöl, Petitgrainöl.
— Bergamia — Bergamottöl.
— medica — Cedröl.
— medica var. acida — Westindisches Limettöl.
— Limetta — Limettöl, Limettblätteröl.
— nobilis — Mandarinenöl.
— decumana — Pompelmusöl.
Schimmelia oleifera — Westindisches Sandelholzöl.

Burseraceae.

Commiphora abyssinica, C. Schimperi — Myrrhenöl.
Balsamodendron Kafal — Opoponaxöl.
Boswellia Carteri — Weihrauchöl.
Canarium spez.? — Elemiöl.
Icica heptaphylla — Conimaharzöl.
Bursera Aloexylon — Mexikanisches Linaloeöl.

Meliaceae.

Cedrela odorata und andere Spezies — Cedrelaholzöle.

Polygalaceae.

Polygala Senega — Senegawurzelöl.
Polygala variabilis, P. oleifera, P. calcarea, P. depressa, P. nemorivaga — Methylsalicylat.

Euphorbiaceae.

Croton Eluteria — Cascarillöl.
Stillingia silvatica — Stillingiaöl.

Anacardiaceae.

Pistacia Lentiscus — Mastixöl.
— Terebinthus — Chios-Terpentinöl.
Schinus Molle — Schinusöl.

Vitaceae.

Vitis vinifera Cognacöl.

Tiliaceae.

Tilia ulmifolia, T. platyphyllos — Lindenblütenöl.

Malvaceae.

Hibiscus Abelmoschus — Moschuskörneröl.

Theaceae.

Thea chinensis — Teeöl.

Dipterocarpaceae.

Dryobalanops Camphora — Borneocampheröl.
Dipterocarpus turbinatus und andere — Gurjunbalsamöl.

Cistaceae.

Cistus creticus, C. ladaniferus — Ladanumöl.

Canellaceae.

Canella alba — Weißzimtöl.

Turneraceae.

Turnera aphrodisiaca, T. diffusa — Damianablätteröl.

Lythraceae.

Lawsonia inermis — Hennaöl.

Myrtaceae.

Myrtus communis — Myrtenöl.
— Cheken — Chekenblätteröl.
Pimenta officinalis — Pimentöl.
— acris — Bayöl.
Eugenia caryophyllata — Nelkenöl und Nelkenstielöl.
Melaleuca Leucadendron — Kajeputöl.
— viridiflora — Niaouliöl.
— Leucadendron var. lancifolia, M. acuminata, M. decussata, M. ericifolia, M. genistifolia, M. linariifolia, M. squarrosa, M. uncinata, M Wilsonii. — enthalten in ihren Blüten ein kajeputähnliches Öl.

Eucalyptus Globulus, E. odorata, E. cneorifolia, E. oleosa, E. dumosa, E. amygdalina, E. rostrata, E. populifera, E. corymbosa, E. resinifera, E. Baileyana, E. microcorys, E. Risdonia, E. Leucoxylon, E. hemiphloia, E. crebra, E. macrorrhynchia, E. capitellata, E. eugenioides, E. obliqua, E. punctata, E. Loxophleba, E. dextropinea, E. laevopinea, E. maculata, E. citriodora, E. dealbata, E. Planchoniana, E. Staigeriana, E. haemastoma, E. piperita, E. diversicolor, E. fissilis, E. goniocalyx, E. gracilis, E. Lehmanni, E. longifolia, E. occidentalis, E. pauciflora, E. Stuartiana, E. tereticornis, E. tessellaris — liefern die verschiedenen Eukalyptusöle.

Backhousia citriodora — Backhousiaöl.

Umbelliferae.

Coriandrum sativum — Korianderöl.

Cuminum Cyminum — Cuminöl.

Apium graveolens — Sellerieſamen- und Sellerieſrautöl.

Petroselinum sativum — Peterſilienſamen-, Peterſilienwurzel- und Peterſilienſrautöl.

Cicuta virosa — Waſſerſchierlingöl.

— maculata — Öl der Früchte.

Carum Carvi — Kümmelöl.

— Ajowan — Ajowanöl.

Pimpinella anisum — Aniſöl.

— saxifraga — Öl der Wurzeln.

— nigra — Öl der Wurzeln.

Foeniculum vulgare — Fenchelöl.

Meum athamanticum — Bärwurzöl.

Silaus pratensis — Silauöl.

Oenanthe aquatica — Waſſerfenchelöl.

Levisticum officinale — Liebſtockwurzel-, Liebſtockſamen- und Liebſtockſrautöl.

Archangelica officinalis — Angelicawurzel-, Angelicaſamen- und Angelicaſrautöl.

Angelica refracta (anomala?) — Japaniſches Angelicawurzelöl.

Ferula Asa foetida Stinkaſantöl.

— rubricaulis — Galbanumöl.

— Sumbul — Moſchuswurzelöl.

Dorema Ammoniacum — Ammoniacumöl.

Peucedanum oreoselinum — Bergpeterſilienöl.

— Ostruthium — Meiſterwurzöl.

— graveolens — Dillöl.

Anethum Sowa — Oſtindiſches Dillöl.

Peucedanum sativum — Paſtinaköl.

— grande — Öl der Früchte.

— officinale — Öl der Wurzeln.

Heracleum Sphondylium — Bärenklauöl.

— giganteum — Öl der Früchte.

Daucus Carota — Möhrenöl.

Osmorrhiza longistylis — Öl der Wurzeln.

Pirolaceae.

Monotropa Hypopitys — Öl der Stengel.

Ericaceae.

Ledum palustre — Porſchöl.

Gaultheria procumbens — Wintergrünöl.

— punctata — Öl der Blätter.

— leucocarpa — Öl der Blätter.

Primulaceae.

Primula veris — Öl der Wurzeln.

Convolvulaceae.

Convolvulus scoparia, C. floridus — Rosenholzöl.

Verbenaceae.

Verbena triphylla — Verbenaöl.
Lantana camara — Öl des Krautes.
Vitex trifolia — Öl der Blätter.

Labiatae.

Rosmarinus officinalis — Rosmarinöl.
Lavandula vera — Lawendelöl.
— Spica — Spicöl.
— Stoechas — Öl des Krautes.
— dentata — Öl des Krautes.
— pedunculata — Öl des Krautes.
Nepeta Cataria — Katzenminzöl.
— Glechoma — Gundermannöl.
Salvia officinalis — Salbeiöl.
— Sclarea — Muscatellersalbeiöl.
Monarda punctata — Öl des Krautes
— didyma — Öl des Krautes } Monardenöl.
— fistulosa — Öl des Krautes
Melissa officinalis — Melissenöl.
Hedeoma pulegioides Pennyroyalöl.
Hyssopus officinalis — Ysopöl.
Satureja hortensis — Pfefferkrautöl.
— montana — Öl des Krautes.
— Thymbra — Öl des Krautes.
Origanum vulgare — Dostenöl.
— Majorana — Majoranöl.
— hirtum, O. smyrnaeum und andere — Spanisch-Hopfenöl.
Thymus vulgaris — Thymianöl.
Thymus Serpyllum — Quendelöl.
— capitatus — Öl des Krautes.
Lycopus virginicus — Öl des Krautes.
Mentha piperita, M. arvensis var. piperascens — Pfefferminzöl.
— silvestris var. crispa, M. viridis — Krauseminzöl.
— aquatica — Wasserminzöl.
— arvensis — Feldminzöl.
— canadensis — Kanadisches Minzöl.
— Pulegium — Poleiöl.
Pogostemon Patchouly — Patchouliöl.
— comosus — Dilemöl.
Ocimum Basilicum — Basilicumöl.
Morula japonica — Öl des Krautes.
Cunila mariana — Öl des Krautes.
Lophantus anisatus — Öl des Krautes.
Pycnanthemum lanceolatum — Öl des Krautes.
— incanum — Öl des Krautes.

Caprifoliaceae.

Sambucus nigra — Hollunderblütenöl.

Valerianaceae.

Valeriana officinalis — Baldrianöl.
— — var. angustifolia — Keffoöl.
— celtica — Speiköl.
Nardostachys Jatamansi — Öl der Wurzeln.

Compositae.

Eupatorium foeniculaceum — Hundefenchelöl.
Ageratum conyzoïdes — Öl des Krautes.
Solidago odora — Goldrutenöl.
— rugosa — Öl des Krautes.
Erigeron canadensis — Erigeronöl.
Blumea balsamifera, Bl. lacera — Blumeacampher.
Helichrysum Stoechas — Öl des Krautes.
Inula Helenium — Alantöl.
Osmitopsis asteriscoides — Öl des Krautes.
Ambrosia artemisiaefolia — Ambrofiaöl.
Anthemis nobilis — Römiſch-Kamillenöl.
— Cotula — Hundskamillenöl.
Achillea millefolium — Schafgarbenöl.
— nobilis — Edelſchafgarbenöl.
— moschata — Ivaöl.
— coronopifolia — Krautöl.
— Ageratum — Öl des Krautes.
Matricaria Chamomilla — Kamillenöl.
— Parthenium — Mutterkrautöl.
Tanacetum vulgare — Rainfarnöl.
— balsamita — Balſamkrautöl.
Pyrethrum indicum — Cicuöl.
Artemisia vulguris — Beifußöl.
— Dracunculus — Esdragonöl.
— Cina — Wurmſamenöl.
— Absinthium — Wermutöl.
— gallica — Öl des Krautes.
— Barrelieri — Öl des Krautes.
— glacialis — Alpenbeifußöl.
Erechthitis hieracifolia — Feuerkrautöl.
Arnica montana — Arnicablüten-, Arnicawurzelöl.
Saussurea Lappa — Koſtuswurzelöl.
Carlina acaulis — Eberwurzelöl.
Spaeranthus indicus — Öl der Wurzeln.

Tabellarische Übersicht der ätherischen Öle, ihrer physika

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Achilleaöl, blühendes Kraut	Ach. coronopifolia Willd., Kompositen	—
Ajowanöl, Früchte	Carum ajowan Benth. et Hook, Umbelliferen	3 — 4
Alantöl, Wurzel	Inula helenium L., Kompositen	1 — 2
Alpenbeifußöl, trockenes Kraut	Artemisia glacialis L., Kompositen	0,15 — 0,3
Alpinia malaccensis-Öl, frischer Wurzelstock	Alpinia malaccensis Roscoe (Ladja Goah)	0,25
Ambrosiaöl, frisches blühendes Kraut	Ambr. artemisiaefolia L., Kompositen	0,07
Ammoniakgummiöl, Gummiharz	Dorema Ammoniacum, Umbelliferen	0,3
Andropogonöl, Gras	Andr. odoratus Lisboa, Gramineen	0,3 — 0,4
Angelicaöl, frisches Kraut	Archangelica officin. Hoffm., Umbelliferen	0,1
Angelicasamenöl, Früchte	— — — —	1 — 1,2
Angelicawurzel, frisch	— — — —	0,25 — 0,37
resp. getrocknet		resp. 0,35—1,1
Angelicawurzel, japanisch, trockene Wurzel	Ang. refracta Fr. Schmidt, Umbelliferen und Ang. anomala Lall.	0,07 — 0,1
Angosturarindenöl, Rinde	Galipea Cusparia St. Hilaire, Rutaceen	1,5 — 1,9
Anisöl, Früchte, chilenisches	Pimpinella anisum L., Umbelliferen	1,9 — 2,6
—, italienisches, Bologna	— — — —	3,5
—, —, Puglieser	— — — —	2,7 — 3
—, mazedonisches	— — — —	2,2
—, mährisches	— — — —	2,4 — 3,2
—, mexikanisches	— — — —	1,9 — 2,1
—, ostpreußisches	— — — —	2,4
—, russisches	— — — —	2,4 — 3,2
—, spanisches	— — — —	3,0
—, syrisches	— — — —	1,5 — 6,0
—, thüringisches	— — — —	2,4
Anisrindenöl, Rinde, Madagaskar	Unbekannt	3,5
Arkadisches Fruchtzapfenöl	Abies Reginae Amaliae Heldr.	16
Arnicablütenöl, trockene Blüten	Arnica montana L., Kompositen	0,04 — 0,07
Arnicawurzelöl, Wurzel	— — — —	0,5 — 1,0
Artemisiaöl, blühende Sprößlinge	Artemisia Barrelieri Besser., Kompositen	—
Asa foetida-Öl (Asantöl), Gummiharz	Ferula Asa foetida L., Umbelliferen	3 — 6,7
Asarumöl (Haselwurzöl), trockene Wurzel	Asarum europaeum L., Aristolochiaceen	1,0
— — — —	— arifolicum Michol	7 — 7,5
Bärlauchöl, frische ganze Pflanzen	Allium ursinum L., Liliaceen	0,007
Bärwurzöl, trockene Wurzel	Meum athamanticum Jacq., Umbelliferen	0,67
Baldrianöl, trockene Wurzel, holländisch	Valeriana offic., L., Valerianaceen	1,0
—, — —, thüringisch	— — — —	0,5 — 0,9
—, —, japanisch, (Kessöl)	— —, L. var. angustifolia Miq., Valerianaceen	bis 8

[1]) Die Tabelle wurde 1893 von Schimmel u. Co. in einem Geschäftsbericht veröffentlicht u
Der Abdruck erfolgt mit gütiger Genehmigung der Firma.

lischen Konstanten und ihrer chemischen Bestandteile[1]).

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,924	—	Dunkelblaues, nach Raifarn riechendes Öl
0,900 — 0,930	schwach rechts	Cymol, Thymol (45 bis 55 Proz.), Terpen
—	—	Alantolacton, Alantsäure, $(C_6H_8O)x$, Alantol
0,964 (20°)	—	Infolge des Gehalts an reiner Fettsäure (Schmelzpunkt 16°) bei 0° butterartig erstarrend
1,039 — 1,047 (27°)	dreht rechts	Zimtsäuremethyläther
0,870	$\alpha_D = -26°$	tiefgrün
0,891	—	Siedepunkt 250° bis 290°, dunkelgelb
0,915	$\alpha_D = 23° 10'$	
0,870 — 0,890	$\alpha_D = +8°$ bis $+21°$	
0,856 — 0,890	$\alpha_D = +11°$ bis $+12°$	Phyllandren, Ester der Methyläthylessigsäure und Oxymyristinsäure
0,857 — 0,918	$\alpha_D = +16°$ bis $+32°$	d-Phellandren, Ester der Methyläthylessigsäure und Oxypentadecylsäure.
0,910 (20°)	—	Enthält eine Säure vom Schmelzpunkt 62° bis 63°, daher bei 0° breiartig erstarrend
—	—	
0,93 — 0,96	$\alpha_D = -36°$ bis $-50°$	Pinen?, Galipen, Cadinen, Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (Galipol)
0,98 — 0,99	$\alpha_D =$ bis $-1° 50'$	Anethol, Methylchavicol, Anisketon $C_{10}H_{12}O_2$ (?) Erstarrungspunkt zwischen $+15$ und $+19°$
0,969	$\alpha_D = -0° 46'$	Methylchavicol, Anethol
0,868	$-20°$	Pinen und andere Terpene
0,8977 — 0,906	—	Laurinsäure, Palmitinsäure, Paraffin. Öl erstarrt in der Kälte
0,990 — 1,00	$\alpha_D = -1° 58'$	Isobutteräurephloroleſter, Thymohydrochinonmethyläther, Phlorolmethyläther
0,923	—	Thujon
0,975 — 0,990	$\alpha_D = -9° 15'$	Pinen (?), $C_7H_{14}S_2$, $C_{10}H_{20}S_2$, $C_8H_{16}S_2$, $C_{10}H_{18}S_2$, $(C_{10}H_{16}O)x$
1,018 — 1,068	—	l-Pinen, Methyleugenol (?), Asaron
—	—	Safrol, l-Pinen, Eugenol, Methyleugenol, Methylisoeugenol, Asaron
1,015 (13°)	—	Vinylsulfid, Vinylpolysulfide
0,999 (21°)	—	Siedepunkt 170° bis 300°
0,93—0,96	$\alpha_D = -8°$ bis $-13°$	l-Pinen, l-Camphen, Borneol, Bornylformiat, Bornylacetat, Bornylbutyrat, Bornylisovalerianat, Terpineol?, Sesquiterpen, Alkohol $C_{10}H_{20}O_2$
0,990 — 0,996	links	l-Pinen, l-Camphen, Dipenten, Terpineol, l-Borneol, Bornylacetat, Bornylisovalerianat, Kresylacetat $C_{14}H_{23}O_2 . COCH_3$

[1]) ist von mir auf Grund des Gildemeister-Hoffmannschen Buches berichtigt und ergänzt worden.

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Balsamtannenöl, Blätter	Abies balsamea Miller, Coniferen	—
Bastlicumöl (Reunion)	Ocimum-Art	—
—, deutsches, frisches Kraut	Ocimum basilicum L., Labiaten	0,02 — 0,04
Bayöl, trockene Blätter	Pimenta acris Wright, Myrtaceen	2,0 — 2,5
Beifußöl, Kraut	Artemisia vulgaris L., Kompositen	0,2
Bergamottöl, frische Fruchtschalen	Citrus bergamea Risso, Rutaceen	—
Betelöl, trockene Blätter, Siam	Piper betle L , Chavica Betle Miq., Piperaceen	0,6 — 0,9
—, frische Blätter, Java	— — — — — — —	—
—, — —, Manila	— — — — — — —	—
Bittermandelöl, Samen	Amygdalus communis L., var. amara (Prunus Amygdalus Stokes) Rosaceen	0,5 — 0,7
Boldoöl, trockene Blätter	Peumus Boldus Mol., Monimiaceen	2,0
Brunnenkressenöl, Kraut	Nasturtium officinale L.	0,066
Buccoöl, trockene Blätter	Barosma serratifolia Willd., Rutaceen	0,8 — 1,0
—	Barosma betulina Bartl., Rutaceen	1,3 — 2,0
Kajeputöl, Blätter	Melaleuca leucadendron L. und M. minor Smith, Myrtaceen	—
Kalmuskrautöl, frisches Kraut	Acorus Calamus L., Araceen	0,2
Kalmuswurzelöl, frische Wurzeln, deutsch	— — — —	0,8
—, trockene Wurzeln, deutsch	— — — —	1,5 — 3,5
—, — —, japanisch	Acorus spuriosus Schott?	5
Campheröl, Holz und Wurzeln	Cinnamomum Camphora Fr. Nees und Ebenmaier (Laurus Camphora L.)	etwa 4
Kardamomenöl, Ceylon, Früchte	Elettaria Cardamomum var. β, Cingiberaceen	4,0 — 6,0
—, Siam	Amomum Cardamomum L., Cingiberaceen	2,4
—, Madras und Malabar	Elettaria Cardamomum White, Cingiberaceen	2 — 8
—, Bengal	Amomum aromaticum Roxb.	1,12
—, Kamerun	?	2,33
Casca pretiosa-Öl, Rinde	Mespilodaphne pretiosa Nees et Mart., Lauraceen.	1,16
Cascarillöl, Rinde	Croton Eluteria Bennet, Euphorbiaceen	1,5 — 3,0
Cassiaöl, Blätter und Zweige	Cinnamomum cassia Bl., Lauraceen	—
—, Blätter	— — — —	0,54
—, Blütenknospen	— — — —	1,9
—, Blütenstiele	— — — —	1,7
—, Rinde	— — — —	1,2
—, Zweigenden	— — — —	0,2
Cedernblätteröl, Blätter	Juniperus virginiana L., Coniferen	0,2
Cedernholzöl, Holz	— — — —	2,5 — 4,5
Cedrelaholzöl, Corinto	Cedrelagattung, Meliaceen	2,3
—, Cuba	— —	1,75
—, La Plata	— —	0,59
—, Punta Arenas	— —	3,06
—, brasilianisch	Cedrela odorata L. (?), Meliaceen	0,5
Cedroöl, frische Fruchtschalen	Citrus medica Risso, Rutaceen	—
Kamillenöl, deutsch, Blütenstände	Matricaria chamomilla L., Kompositen	0,2 — 0,36
—, russisch, Blütenstände	—	0,15
—. ungarisch, Blütenstände	—	0,13 — 0,3

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,8881 (20°)	$\alpha_D = -28,91'$ (20°)	l-Pinen?, Bornylacetat
—	$\alpha_D = +7°$ bis $+12°$	d-Pinen, Cineol, d-Campher, Methylchavicol
0,905 — 0,930	$\alpha_D = -6°$ bis $-22°$	Cineol, Linalool, Methylchavicol
0,965 — 0,985	$\alpha_D =$ bis $-2°$	Myrcen, Phellandren, Methylchavicol, Citral, Methyleugenol, Chavicol, Eugenol
0,907		Cineol
0,882 — 0,886	$\alpha_D = +8°$ bis $+20°$	Limonen, Dipenten?, Linalool, Linalylacetat (etwa 38 Proz.), Bergapten. Im „wilden Bergamottöl" (Monarda fistulosa) Thymochinon
1,024	—	Betelphenol, in einigen Chavicol oder Cadinen
0,959	$\alpha_D = -1°45'$	
1,044	—	
1,045 bis 1,06	inaktiv	Benzaldehyd, Blausäure
0,915 — 0,945	$\alpha_D = -1°40'$	Siedepunkt 175° bis 250°, Terpene, sauerstoffhalt. Körper
1,0014 (18°)	—	Phenylpropionsäurenitril
0,944 — 0,961	—	$C_{10}H_{18}$, Diosphenol, Keton $C_{10}H_{18}O$ (l-Menthon?)
0,943 (27°)	—	
0,92 — 0,93	$\alpha_D = -0°10'$ bis $-2°$	Valeraldehyd?, Decylaldehyd? l-Pinen, Cineol, Terpineol, Terpenylacetat
0,964	$\alpha_D = +20°44'$	Kalmusöl: n-Heptylsäure, Palmitinsäure, Eugenol, Asarylaldehyd, Essigsäure, Calameon
0,960 — 0,970	$\alpha_D = +10°$ bis $+31°$	
0,960 — 0,970	$+13°$ bis $+21°$	
0,992	—	r-Pinen, Camphen?, Phellandren, Cineol, Dipenten, Campher, Terpineol?, Safrol, Eugenol, Cadinen, Carvacrol, Caprylsäure, Säure $C_9H_{16}O_2$
etwa 0,957 (45°)	—	
0,895 — 0,905	$\alpha_D = +12°$ bis $+15°$	Terpinen, Dipenten?, Terpineol
0,905 (42°)	$+38°4'$ (42°)	r-Borneol, r-Campher
0,933 — 0,943		Terpineolacetat, Cineol
	$\alpha_D = +26°$ bis $+34°52'$	
0,920	$\alpha_D = -12°41'$	Cineol
0,907 — 0,9071	$\alpha_D = -20°34'$ bis $-20°30'$	Cineol
1,118	—	
0,890 — 0,925	$\alpha_D = +2°$ bis $+5°$	Terpen, l-Limonen, Sesquiterpenene, Siedepunkt 255° bis 270° und Siedepunkt 260° bis 265°, ψ-Cumol, Alkohol $C_{15}H_{26}OH$, Siedepunkt 280° bis 290°
1,055 — 1,065	schwach links oder rechts	Zimtaldehyd (75 bis 90 Proz.), Essigsäurezimtester, Cumaraldehydmethyläther.
1,056	—	Aldehydgehalt 93,0 Proz.
1,026	—	80,4 —
1,046	—	92,0 —
1,035	—	89,0 —
1,045	—	90,0 —
0,887	$\alpha_D = +59°25'$	Eigene Destillate von Schimmel u. Co.
0,945 — 0,960	$\alpha_D = -30°$ bis $40°$	Limonen, Cadinen, Borneol, Bornylester
0,906	$\alpha_D = -17°23'$	Cedren, Cederncampher (Cedrol)
0,923	$\alpha_D = +18°6'$	
0,928	inaktiv	Cadinen, hellblau
0,915	$\alpha_D = -5°53'$	Cadinen
0,934	$\alpha_D = -0°22'$	hellblau
0,871	$\alpha_D = +67°8'$	Citral
	—	
0,93 — 0,94	—	Paraffin
	—	

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
—, römisch, Blütenstände	Anthemis nobilis L., Kompositen	0,8 — 1,0
Champacaöl, Blüten	Michelia Champaca L., Magnoliaceen	—
Chekenblätteröl, Blätter	Myrtus Cheken Spreng, Myrtaceen	1
Chinoeöl, Rinde	Chione glabra, Rubiaceen	1,5
Chios-Terpentinöl, Terpentin	Pistacia Terebinthus L., Anacardiaceen	14
Cistusöl (Ladanumöl), Blätter	Cistus ladaniferus L., Cistaceen	—
Citronellöl, Gras	Andropogon Nardus L., Gramineen	0,9
Citronenöl, frische Fruchtschalen	Citrus limonum Risso, Rutaceen	—
Citrusöl (Pompelmusöl), frische Schalen	Citrus decumana L., Rutaceen	—
Cocablätteröl	Erythroxylon Coca Lam. var. Spruceanum Brck., Erythroxylaceen	0,06 — 0,13
Comptoniaöl, Blätter	Comptonia asplenifolia Aiton, Myrtaceen	0,08
Copaivabalsamöl, Balsam	Kopaïfera-Arten, Cäsalpiniaceen	40 — 80
Korianderöl, Früchte, französische	Coriandrum sativum L., Umbelliferen	0,4
—, —, holländische	— — — —	0,6
—, —, italienische	— — — —	0,5
—, —, mährische	— — — —	0,8
—, —, marokkanische	— — — —	0,2 — 0,3
—, —, ostindische	— — — —	0,15 — 0,2
—, —, russische	— — — —	0,8 — 1
Kostuswurzelöl, trockene Wurzeln	Aplotaxis Lappa Decaisne, Kompositen	0,8 — 1
Cubebenöl, Früchte	Piper Cubeba L., Piperaceen	10 — 18
Culilavanöl, Rinde	Cinnamomum Culilavan Bl., Lauraceen	4
Cuminöl, Früchte, Malta	Cuminum Cyminum L., Umbelliferen	3,5
—, —, Marokko	— — — —	3
—, —, Ostindien	— — — —	3 — 3,5
—, —, Syrien	— — — —	2,5 — 4
Cunilaöl, trockenes Kraut	Cunila mariana L., Labiaten	0,7
Curcumaöl, trockene Wurzeln	Curcuma longa L., Cingiberaceen	5,0 — 5,5
Cypressenöl, Blätter	Cupressus sempervirens L., Coniferen	0,6 — 1,2
Damianaöl, trockene Blätter	Turnera-Arten, Turneraceen	0,9 — 1
Dauculöl (Möhrenöl), Früchte	Daucus Carota L., Umbelliferen	0,8 — 1,6
Dilemblätteröl, trockene Blätter	Pogostemon comosus Miq., Labiaten	1
Dillöl, Früchte, rumänische	Anethum graveolens L., Umbelliferen	3 — 4
—, —, russische	— — — —	4
—, —, thüringische	— — — —	3 — 4
—, —, ostindische	Anethum Sowa D. C., Umbelliferen	2 — 3
Dostenöl, trockenes Kraut	Origanum vulgare L., Labiaten	0,15 — 0,4
Eberwurzöl, trockene Wurzeln	Carlina acaulis L., Kompositen	1,5 — 2
Edeltannen(nadel)öl, Blätter	Abies pectinata D. C., Coniferen	—
Edeltannen(zapfen)öl (Templinöl), junge Zapfen	— — — —	—
Elemiöl, Harz	Canarium-Art?, Burseraceen	15 — 30
Erigeronöl, frisches blühendes Kraut	Erigeron canadensis L., Kompositen	0,2 — 0,4
Estragonöl, frisches Kraut	Artemisia Dracunculus L., Umbelliferen	0,1 — 0,4
—, trockenes Kraut	— — — —	0,25 — 0,8

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,905 — 0,915	$\alpha_D = +1^0$ bis $+3^0$	Isobutylester der Isobutter- und Angelicasäure, Amyl- und Hexylester der Angelica- und Tiglinsäure, Anthemol, Benzoesäure-Ester
0,907 — 0,935	$\alpha_D = -12^0\,18'$ bis 52^0	Pinen, Cineol
0,8795	$\alpha_D = +23{,}5^0$	o-Oxyacetophenon
—	—	Pinen
0,862 — 0,869	$\alpha_D = +12^0\,6'$ bis $+19^0\,45'$	—
0,925	—	Camphen, Dipenten, Limonen, Sesquiterpene, Siedep. 157^0 bei 15 mm B. u. Siedepunkt 170^0 bis 172^0 bei 16 mm B., Linalool, Geraniol, Methylheptenol, Citronellal, Methylheptenon
0,9 — 0,920	$\alpha_D = -5^0$ bis -21^0	Pinen, Limonen, Phellandren, Citral, Citronellal, Octyl- und Nonylaldehyd, Geranylacetat, Geraniol, Terpineol Schmelzpunkt 35^0, Anthranilsäuremethylester, Citrapten, Harz vom Schmelzpunkt 64^0 bis 67^0, Methylheptenon
0,858 — 0,861	$\alpha_D = +60^0$ bis $+64^0$	—
0,860	$\alpha_D = +94^0\,30'$	Salicylsäuremethylester, Aceton, Methylalkohol
—	—	—
0,926	—	—
0,90 — 0,91	$\alpha_D = -7^0$ bis -35^0	Caryophyllen
0,87 — 0,885	$\alpha_D = +8^0$ bis $+13^0$	d-Pinen, Linalool
0,982 — 0,987	$\alpha_D = +15^0$ bis $+16^0$	—
0,910 — 0,930	$\alpha_D = -30^0$ bis -40^0	Dipenten, Cadinen, Cubebencampher
1,051	—	Eugenol, Methyleugenol, Terpineol?
0,893 — 0,930	$\alpha_D = +4^0$ bis $+8^0$	Cymol, Cuminaldehyd, Terpen
0,915	—	Thymol?
0,942	—	Phellandren, Turmerol $C_{19}H_{28}O$
0,880 — 0,890	$\alpha_D = +4^0$ bis $+14^0$	d-Pinen, Sylvestren?, „Cypressencampher"
0,943 — 0,997	$\alpha_D = -23^0\,25'$	—
0,87 — 0,923	$\alpha_D = -13^0$ bis -37^0	Pinen
0,960	—	Siedepunkt 250^0 bis 300^0
0,895 — 0,915	$\alpha_D = +75^0$ bis $+80^0$	d-Limonen, Carven, Phellandren, Paraffin
0,948 — 0,970	$\alpha_D = +41^0$ bis $+47^0\,30'$	d-Limonen, Carven, Dill-Apiol
0,870 — 0,910	$\alpha_D = -34{,}4^0$	Carvacrol?
1,030 (18^0)	—	Sesquiterpen
0,869 — 0,875	$\alpha_D = -20^0$ bis -59^0	l-Pinen, l-Limonen, l-Bornylacetat (4,5 bis 7 Proz.), Sesquiterpen
0,853 — 0,870	$\alpha_D = -60^0$ bis -76^0	l-Pinen, l-Limonen, Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ (0,5 bis 3 Proz.)
0,87 — 0,91	$\alpha_D = +44^0\,3'$	Phellandren, Dipenten
0,850 — 0,870	$\alpha_D = +52^0$	Limonen, Terpinol
0,890 — 0,945	$\alpha_D = +2^0$ bis $+9^0$	Methylchavicol

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Eukalyptusöl, frische Blätter	Eucalyptus globulus Labillardière, Myrtaceen	0,71
—, trockene Blätter	— — — —	1,6 — 3
—, frische Blätter	— odorata Behr.	1,4
—, — —	— cneorifolia	—
—, — —	— oleosa F. v. Müller	1,25
Eukalyptusöl[1]), frische Blätter	Eucalyptus dumosa	etwa 1
—, — —	— amygdalina Babill.	3
—, — —	— rostrata Schlechtd.	0,1
—, — —	— populifera Hook, Myrtaceen	—
—, — —	— corymbosa Sm., Myrtaceen	—
—, — —	— resinifera Sm., Myrtaceen	—
—, — —	— Baileyana F. v. Müller	0,9
—, — —	— microcorys F. v. Müller	1 — 2
—, — —	— Risdonia	—
—, — —	— Leucoxylon F. v. Müller	etwa 1
—, — —	— macrorrhyncha F. v. Müller	0,28 — 0,31
—, — —	— capitellata Smith	0,1
—, — —	— eugenioides Sieb.	0,68 — 0,79
—, — —	— obliqua Herit.	0,5
Eukalyptusöl, Blätter und junge Zweige	— punctata D. C.	0,63 — 1,19
—, — — — —	— Loxophleba Benth.	—
—, frische Blätter	— dextropinea Baker	0,825—0,850
—, — —	— laevopinea Baker	0,66
—, — —	— maculata	—
—, — —	— citriodora Hook	1—1,5 frisch 3—4 trocken
—, — —	— dealbata A. Cunn.	—
—, — —	— Staigeriana F. v. Müller	2,75 — 3,36
—, — —	— Backousia citriodora	4
—, — —	— haemastoma	1,8 — 1,9
—, Blätter und Zweige	— piperita Sm.	0,78
—, Blätter	— goniocalyx F. v. Müller	0,9
—,	— piperita Sm.	0,78
Feldthymianöl (Quendelöl), trocken. Kraut	Thymus serpillum L., Labiaten	0,15 — 0,6
Fenchelöl, Früchte, französische, bitter	Foeniculum vulg. Gärtn. u. Variet., Umbellif.	4,3
—, —, —, süß	— — — — — —	2,5
—, —, Galizien	— — — — — —	4,5 — 6
—, —, Japan	— — — — — —	2,7
—, —, Kleinasien (Aleppo)	— — — — — —	0,75
—, —, Mazedonien	— — — — — —	3,4 — 3,8
—, —, Mähren	— — — — — —	4
—, —, Mailand	— — — — — —	4,2
—, —, Ostindien	— — — — — —	0,72 — 1,2
—, —, Rumänien	— — — — — —	4,6
—, —, Sachsen	— — — — — —	4,4 — 5,5
—, —, Spanien	— — — — — —	—
—, —, Syrien, Syrakus	— — — — — —	1,6
—, —, Sizilien	—, piperitum D. C., Umbelliferen	2,9

[1]) Es scheint zwecklos zu sein, alle untersuchten Eukalyptusöle, die den genannten sehr gleichen,

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,910 — 0,930	$\alpha_D = +1^0$ bis $+15^0$	d-Pinen, Camphen?, Fenchen?, Valer-, Butyl-, Capronaldehyd, Cineol
—	—	
0,899 — 0,925	schwach links	Cineol, Cuminaldehyd
0,899 — 0,923	$[\alpha]_D = -4^0$ bis -14^0	—
0,906 — 0,926	$[\alpha]_D = +4^0$ bis $+5^0$	Cineol, Cuminaldehyd
0,884 — 0,915	$\alpha_D = +0^0\,6'$ bis $6^0\,30'$	Cineol
0,850 — 0,886	$\alpha_D = -25^0$ bis -70^0	Phellandren, Cineol
0,912 — 0,925	$\alpha_D = -1^0\,8'$ bis -13^0	Valeraldehyd, Cineol
—	—	Cuminaldehyd, Cineol
0,881	—	Cineol
0,893	$\alpha_D = -17^0\,8'$	Cineol, Phellandren
0,940	—	Cineol
0,896 — 0,935	—	Terpene, Cineol
0,915 — 0,916	$\alpha_D = -4^0\,49'$	Cineol, Phellandren
0,915 — 0,927	$[\alpha]_D = +0{,}5^0$ bis $+2{,}7^0$	—
0,924 — 0,927 (22°)	—	Phellandren, Cineol, Eudesmol
0,9153 (18°)	—	Cineol, Phellandren
0,907 — 0,908	$[\alpha]_D = +3{,}7^0$ bis $+5{,}2^0$	Cineol
0,914	$\alpha_D = -7^0\,28'$	Cineol, Phellandren
0,9122 — 0,9205 (17°)	—	Cineol
0,8828 (15,5°)	etwa $+5^0$	Phellandren, Cineol, Aldehyde und Ketone
0,8743 — 0,8763 (17°)	stark rechts	l-Pinen, Cineol
0,8732	links	— —
0,900	—	Citronellol
0,870 — 0,905	$\alpha_D =$ bis $+2^0$	Citronellol, Geraniol?, Citronellal?
0,871 — 0,885	—	Citronellol
0,880 — 0,901	—	Terpen, Citral
0,900	—	Citral
0,880 — 0,890	—	Terpene, Cineol, Cuminaldehyd?, Menthon?
0,909 (17°)	$[\alpha] = -2{,}97^0$	Phellandren, Cineol, Eudesmol
0,918 — 0,920	$[\alpha]_D = -4{,}3^0$	— — —
0,909 (17°)	$[\alpha]_D = -2{,}97^0$	— — —
0,890 — 0,920	$\alpha_D = -10^0$ bis -21^0	Cymol, Carvacrol, Thymol, Sesquiterpene
0,910 — 0,955	$\alpha_D = +22^0$ bis $+48^0$	d-Pinen, Phellandren, Fenchon, Esdragol, Anethol, l-Sesquiterpen, Dipenten, Thymohydrochinon
0,976 — 0,980	$\alpha_D = +7^0\,50'$ bis $+16^0\,30'$	Cymol, Anisaldehyd, Anissäure, Anisketon, $C_{13}H_{14}O_2$
0,965 — 0,975	$\alpha_D = +12^0$ bis $+24^0$	Terpen, Phellandren, Fenchon, Esdragol, Anethol
0,975 — 0,976	$\alpha_D = +10^0$ bis $+16^0$	
0,987	—	
0,970 — 0,980	$\alpha_D = +5^0$ bis $+12^0$	Pinen, Phellandren, Dipenten, Limonen, Fenchon, Anethol (Diese Bestandteile kommen nicht in allen Ölen gleichzeitig vor)
0,965 — 0,975	$+12^0$ bis $+13^0$	
0,957	—	
0,968 — 0,973	$[\alpha]_D = +21$	
0,965 — 0,975	$+14^0$ bis $+16^0$	
0,965 — 0,975	$+16^0$ bis $+18^0$	
0,920	—	
0,972	—	
0,951	—	

hier anzuführen.

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Fichtennadelöl, Nadeln und Zweigspitzen	Picea vulgaris Lk., Coniferen	0,15
—, sibirisches, — u. junge —	Abies sibirica, Larix sibirica Ledebour	—
Gagelöl, frische Blätter	Myrica Gale L., Myricaceen	0,65
Galbanumöl, Gummiharz	Peucedannm galbanifluum H. Baill. und andere Spezies, Umbelliferen	14 — 22
Galgantöl, trockene Wurzel	Alpinia officinarum Hance, Cingiberaceen	0,5 — 1,5
Gardeniaöl	—	0,0704
Geraniumöl, frisches Kraut, Algier	Pelargonium-Art (odoratissimum, capitatum, roseum) Geraniaceen	—
—, —, deutsches	—	0,15 — 0,33
—, —, französisches	—	—
—, —, Reunion	—	—
—, —, spanisches	—	—
Goldrutenöl, Kraut	Solidago odora Aiton, Kompositen	—
—, kanadisch, frisches blühendes Kraut	— canadensis L., Kompositen	0,63
Guajakholzöl, Holz	Bulnesia Sarmienti Lor., Cygophyllaceen	5 — 6
Gurjunbalsamöl, Balsam	Dipterocarpus-Art, Dipterocarpaceen	bis 70
Gundermannöl, trockenes Kraut	Glechoma hederacea L. (Nepeta Glechoma Benth.), Labiaten	0,03
Hanföl, trockenes Kraut	Cannabis indica, Urticaceen	0,1
Hedychiumöl, Blüten	Hedychium coronarium L., Cingiberaceen	—
Helichrysumöl, blühendes Kraut	Helichrysum Stoechas D. C., Kompositen	—
Hemlocktannenöl (Sprucetannenöl), Blätter und junge Zweige	Abies canad. Mich., Coniferen	—
Heracleumöl (Bärenklauöl), Früchte	Heracleum spondylium L., Umbelliferen	0,3 — 3
Heracleumöl	Heracleum giganteum L.	0,56 — 2
Hopfenöl, Blüten	Humulus lupulus L., Moraceen	0,3 — 1
Hundefenchelöl, ganze Pflanze	Eupatorium foeniculaceum Willd., Kompositen	—
Jaborandiöl, trockene Blätter	Pilocarpus Jaborandi Holmes, Rutaceen	0,2 — 1,1
Jasminöl, Blüten	Jasminum grandiflorum L., Oleaceen	—
Indigoferaöl, frisches Kraut	Indigofera galegoides D. C., Leguminosen	0,2
Ingweröl, trockene Wurzel	Zingiber officinale Roscoe, Cingiberaceen	2 — 3
Irisöl, trockene Wurzel	Iris germanica L., Iris pallida L., Iris florentina, Iridaceen	0,1 — 0,2
Ysopöl, trockenes Kraut	Hyssopus offic. L , Labiaten	0,3 — 0,9
Ivaöl, trockenes blühendes Kraut	Achillea moschata L., Kompositen	0,5
Cämpheriaöl, Wurzel	Caempheria rotunda L., Cingiberaceen	—
Kamelgrasöl, Kraut	Andropogon laniger Diff.	1
Katzenminzöl, Kraut	Nepeta Cataria L., Labiaten	—
Kerbelöl, Früchte	Anthriscus cerefolium Hoffm., Umbelliferen	0,0118
Kiefernnadelöl, Blätter, deutsches	Pinus silvestris L., Coniferen	0,45 — 0,55
—, —, schwedisches	— — — —	—
—, —, schottisches	— — — —	0,13 — 0,5
Kiköl, Blätter	Pyrethrum indicum Cass., Kompositen	—
Kirschlorbeeröl, frische Blätter	Prunus Laurocerasus L., Amygdalaceen	0,5
Knoblauchöl, frische, ganze Pflanze	Allium sativum L., Liliaceen	0,005—0,009
Krauseminzöl, frisches Kraut,	Mentha viridis L., Labiaten	0,3
—, russisches	— — — —	—

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,880 — 0,888	$\alpha_D = -21^0\,40'$ bis -37^0	l-Pinen, l-Phellandren, Dipenten, l-Bornylacetat, Cadinen
0,905 — 0,920	$\alpha_D = -40^0$ bis -42^0	l-Pinen, Bornylacetat, Terpineolacetat?
0,876	—	Campher?
0,910 — 0,940	$\alpha_D = -10^0$ bis -20^0	d-Pinen, Cadinen
0,915 — 0,925	$\alpha_D = -1^0\,30'$ bis $-3^0\,30'$	Cineol
—	—	Linalool, Terpineol, Linalylacetat, Benzylacetat, Styrolylacetat, Anthranilsäuremethylester
0,892 — 0,900	$\alpha_D = -6^0\,30'$ bis -10^0	19 bis 29 Proz. Citronellol, Geraniol und Tiglinsäureester (die Prozentzahlen dieser Alkohole geben den Estergehalt an, berechnet auf Geranyltiglinat)
0,906	$\alpha_D = -16^0$	27,9 —
0,897 — 0,905	$\alpha_D = -7^0\,30'$ bis $-9^0\,30'$	25 bis 28 —
0,889 — 0,893	$\alpha_D = -8^0$ bis -11^0	27 bis 33 —
0,897	$\alpha_D = -10^0$ bis -11^0	35 bis 42 —
0,963	—	—
0,859	$\alpha_D = -11^0\,10'$	Phellandren, Dipenten, Borneol, Bornylacetat, Cadinen
0,968 bei 30^0	$\alpha_D = -6^0\,31'$ bei 30^0	Guajakalkohol bei gewöhnlicher Temperatur fest
0,915 — 0,930	$\alpha_D = -35^0$ bis -130^0	Sesquiterpen
0,925	—	—
0,932	—	—
0,869	$\alpha_D = -0^0\,28'$	—
0,873	—	Pinen?
0,907 — 0,913	$\alpha_D = -20^0\,59'$ bis $-23^0\,55'$	Pinen, l-Bornylacetat, Sesquiterpen
0,80 — 0,88	$\alpha_D = +0^0\,15'$	Äthylbutyrat, Hexyl- und Octylacetat, Octylcapronat, Octylcaprinat und -laurinat
—	—	Äthylbutyrat, Methyl- und Äthylalkohol
0,855 — 0,880	$\alpha_D = +0^0\,28'$ bis $+0^0\,40'$	Olefine, Terpene? Humulen
0,935	$\alpha_D = +17^0\,50'$	Phellandren
0,865 — 0,895	$\alpha_D = +3^0\,25'$	Dipenten?
1,007 — 1,008	$\alpha_D = +2^0\,30'$ bis $-3^0\,30'$	Linalool, Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester
1,046	—	Methylalkohol, Benzaldehyd, Blausäure
0,875 — 0,885	$\alpha_D = -25^0$ bis -45^0	r-Camphen, Phellandren
—	schwach rechts	Iron, Myristinsäure, Ölsäure und deren Methylester, Ölsäurealdehyd
0,925 — 0,940	$\alpha_D = -17^0$ bis $-23'$	—
0,932 — 0,934	—	Cineol, blaues Öl
0,886 — 0,894	—	Cineol
(26^0)		
0,915	$\alpha_D = +34^0\,38'$	Phellandren
1,041	—	—
—	—	Methylchavicol
0,884 — 0,886	$\alpha_D = +7^0$ bis $+10^0$	Pinen, d-Silvestren, Dipenten?, Bornylacetat? Cadinen
0,872	$\alpha_D = +10^0\,40'$	Pinen, Sylvestren, Bornylacetat
0,885 — 0,889	$\alpha = -7^0\,15'$ bis -19^0	Pinen, Sylvestren
0,885	—	Siedepunkt 165^0 bis 175^0
1,054 — 1,066	inaktiv	Benzaldehyd, HCN, Benzylalkohol? Phenoxylacetonitril
1,046 — 1,057	inaktiv	$C_6H_{12}S_2$, $C_6H_{10}S_2$, $C_6H_{10}S_3$, $C_6H_{14}S_4$
0,920 — 0,980	$\alpha_D =$ bis $-42^0\,30'$	Carvon, l-Carvon, l-Linalool, l-Limonen, Cineol
0,883 — 0,885	$\alpha_D = -23^0\,12'$ (17^0)	—

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Kümmelöl, Früchte, bayerische, wild	Carum carvi L., Umbelliferen	6,5 — 7
—, —, deutsche, kultiviert	— — — —	3,5 — 5
—, —, finnische, wild	— — — —	5 — 6
—, —, galizische	— — — —	4,5
—, —, hessische, wild	— — — —	6 — 7
—, —, holländische, kultiviert	— — — —	4 — 6,5
—, —, mährische	— — — —	4
—, —, norwegische, wild	— — — —	5 — 6,5
—, —, ostfriesische, wild	— — — —	5,5 — 6
—, —, ostpreußische, kultiviert	— — — —	5 — 5,5
—, —, russische, wild	— — — —	3,2 — 3,6
—, —, schwedische, wild	— — — —	4 — 6,5
—, —, steiermärkische	— — — —	6
—, —, tiroler, wild	— — — —	6,5
—, —, württembergische, wild	— — — —	5,5 — 6
Curomojiöl, Blätter und junge Triebe	Lindera sericea Bl., Lauraceen	—
Ladanumöl, Gummiharz	Cistus creticus L., Cistaceen	0,91
Lärchennadelöl	Larix decidua Mill.	0,22
Lantanaöl, Kraut	Lantana camara L., Verbenaceen	—
Latschenkiefernöl, Blätter u. Zweigenden	Pinus Pumilio Hänke, Coniferen	0,26 — 0,71
Lavandula dentata-Öl, Blüten	Lavandula dentata L., Labiaten	—
Lavandula Stoechas-Öl, Blüte	Lavandula Stoechas L., Labiaten	—
Lavendelöl, Blüten, französisch	Lavandula vera D. C., Labiaten	—
—, —, englisch	—	—
Lemongrasöl, Gras	Andropogon citratus C. D., Gramineen	—
Liebstockkrautöl, frisches Kraut	Levisticum officinale Koch, Umbelliferen	0,05 — 0,15
— samenöl, Früchte	— — — —	1,1
— wurzel, Wurzel	— — — —	0,3 — 1
Limettöl, italienisch, frische Fruchtschalen, Blüten	Citrus Limetta Risso, Rutaceen	—
—, westind., frische Fruchtschalen	Citrus medica, var. acida Brandis, Rutaceen	—
Linaloeöl, Guayana, Holz	Bursera-Art, Burseraceen	1
—, Mexiko, Holz	— — —	7 — 9
Löffelkrautöl, frische ganze blühende Pflanze	Cochlearia officinalis L., Cruciferen	0,23
Lorbeeröl, Früchte	Laurus nobilis L., Lauraceen	bis 1
Lorbeerblätteröl, Blätter	— — — —	1 — 3
Lorbeeröl, kalifornisches, Blätter	Oreodaphne californica Nees, Lauraceen	2,4 — 4
Lycopusöl, trockenes Kraut	Lycopus virginicus Mich., Labiaten	0,075
Macisöl, Samenmantel	Myristica fragrans Houttuyn, Myristicaceen	8 — 15
Majoranöl, frisches resp. trockenes Kraut	Origanum majorana L., Labiaten	frisch 0,3 — 0,4 trocken 0,7 — 0,9
Mandarinenöl, frische Fruchtschalen	Citrus madurensis Loureiro, Rutaceen	—
Massoyrindenöl, Rinde	Massoia aromatica Beccari, Lauraceen	6,5 — 8
Mastixöl, Harz	Pistacia lentiscus L., Anacardiazeen	1 — 2
Maticoöl, trockene Blätter	Piper angustifolium Ruiz et Pavon, Piperaceen	1 — 3,5
— — — und Blüten	— — — — —	3 — 6
Meisterwurzöl, trockene Wurzel	Imperatoria ostruthium L., Umbelliferen	0,2 — 0,8

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,907 — 0,915	$\alpha_D = +70^0$ bis $+80^0$	d-Limonen, Carvon, Diacetyl, Methylalkohol
0,890 — 0,905	$\alpha_D = -0^0\,4'$	d-Limonen, Dipenten, Terpineol, l-Carvon.
—	—	Öl scheidet beim Stehen Kristalle ab
0,878	$\alpha_D = +0^0\,22'$	Bornylacetat
0,952	$\alpha_D = -0^0\,24'$	—
0,865 — 0,875	$\alpha_D = -4^0\,30'$ bis -9^0	l-Pinen, l-Phellandren, Sylvestren, Sesquiterpen, Bornylacetat (4 bis 7 Proz.)
0,926	—	—
0,942	$\alpha_D = -7^0\,6'$	Linalylacetat, Valeraldehyd?, Amylalkohol, Pinen, Cineol, Äthylamylketon?, d-Borneol, Geraniol, -acetat, -capronat, Cumarin
0,885 — 0,895	$\alpha_D = -3^0$ bis -9^0	Spuren Pinen und Cineol, Linalool, Linalylacetat (30 bis 45 Proz.), Geraniol, Sesquiterpen?
0,885 — 0,900	$\alpha_D = -7^0$ bis -10^0	Cineol, Limonen, l-Linalool, Linalylacetat (7 bis 10 Proz.), Sesquiterpen
0,899 — 0,903	$\alpha_D = +1^0\,25'$ bis $+3^0\,5'$	Methylheptenon, Citral, Geraniol, Citronellal, Caprinsäure, Capronsäure
0,904 — 0,940	$\alpha_D = +16^0$ bis $+46^0$	—
0,935	—	—
1,0 — 1,04	$\alpha_D = +3^0$ bis $+5^0$	Terpineol
0,872	$\alpha_D = +58^0\,15'$	Limonen, Linalool, Linalylacetat (26 Proz.), in Blütenöl: Anthranilsäuremethylester
0,882	$\alpha_D = +35^0$ bis $+38^0$	Limonen, Citral
0,870 — 0,880	$\alpha_D = -15^0$ bis -20^0	Methylheptenon, Linalool, Geraniol, Sesquiterpen
0,875 — 0,895	$\alpha_D = -5^0$ bis -12^0	Methylheptenon, Linalool, Geraniol
0,941 — 0,943	$\alpha_D = +51{,}41'$ bis $+62{,}78'$	Isobutylsenföl
0,915 — 0,935	$\alpha_D = -14^0\,10'$	Pinen, Cineol, Laurinsäure
0,92 — 0,93	$\alpha_D = -15^0$ bis -18	Pinen, Cineol, Eugenol
0,936 — 0,940	—	—
0,924	—	—
0,90 — 0,93	$\alpha_D = +10^0$ bis $+20^0$	Pinen, Dipenten, Myristicol, Myristicin, Myristinsäure
0,89 — 0,91	$\alpha_D = +5^0$ bis $+18^0$	Terpene, Terpinen, d-Terpineol
0,854 — 0,858	$\alpha_D = +65^0$ bis $+75^0$	Limonen, Dipenten, Citral, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool, Terpineol, Methylanthranilsäuremethylester
1,04 — 1,06	—	Pinen, Limonen, Dipenten, Eugenol, Safrol
0,855 — 0,868	$\alpha_D = +22^0$ bis $+28^0$	d-Pinen?
0,93 — 0,99	—	Maticocampher
1,06 — 1,13	$\alpha_D = +5^0\,34'$	Asaron
0,877	—	Siedepunkt 170° bis 190°

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Melaleucaöl, Blätter	Melaleuca acuminata F. v. Müller, Myrtaceen	—
— —	— Leucadendron var. lancifolia, —	—
— —	— uncinata Rob. Brown, Myrtaceen	—
Melissenöl, frisches Kraut	Melissa officinalis L., Labiaten	0,014—0)
Menthaöl (Minzöl), trockenes Kraut	Mentha aquatica L., Labiaten	0,34
— — — —	— arvensis L., Labiaten	0,22
— — — —	— canadensis L., Labiaten	1,23
Micheliaöl, Blüten	Michelia longifolia Bl., Magnoliaceen	—
Monardenöl, Kraut	Monarda punctata L., Labiaten	etwa 3
Moschuskörneröl, Samen	Abelmoschus moschatus Moench, Malvaceen	0,2
Moschuswurzelöl (Sumbulwurzelöl), trockene Wurzel	Ferula Sumbul Hooker, Umbelliferen	0,2 — 0,4
Myrrhenöl, Harz	Commiphora abyssinica, englische und andere Spezies, Burseraceen	2,5 — 8,5
Myrtenöl, Blätter	Myrthus communis L., Myrtaceen	0,3
Nelkenöl, Blütenknospen	Eugenia caryophyllata Thunb., Myrtaceen	15 — 18
Nelkenstielöl, Blütenstiele	— — — —	5 — 6
Niaouliöl	Melaleuca viridiflora Brongn. et Gris	—
Nigellaöl, Samen	Nigella damascena L., Ranunculaceen	0,5
— —	— sativa L., Ranunculaceen	0,46
Opopanaxöl, Harz	Balsamodendron Kafal Kunth, Burseraceen	6 — 10
Orangeblütenöl (Neroliöl), bitter,	Citrus bigaradia Risso, Rutaceen	0,1
frische Blüten	—	0,930—1,181
Osmorrhizaöl	Osmorrhiza Congistylis Ratinesque, Umbellif.	0,63
Paeonia Montan-Öl, Wurzelrinde	Paeonia Montan. Sims., Ranunculaceen	3 — 4
Palmarosaöl, Gras	Androp. Schoenanthus L., Gramineen	—
Pappelknospenöl, Blattknospen	Populus nigra L., Saliaceen	0,5
Parakotorindenöl, Rinde	Unbekannt, Monimiaceen	1,5
Paradieskörneröl, Samen	Amomum Melegueta Roscoe, Cingiberaceen	0,75
Pastinaköl, Früchte	Pastinaca sativa, Umbelliferen	1,5 — 2,5
Patschouliöl, trockene Blätter	Pogostemon Patchouli Pellet, Labiaten	1,5 — 4
Perseaöl, trockene Blätter	Persea gratissima Gärntn., Lauraceen	0,5
Petersilienblätteröl, frisches Kraut	Petroselinum sativum Hoffm., Umbelliferen	0,06 — 0,08
Petersiliensamenöl, Früchte	— — — —	2 — 6
Petersilienwurzelöl, frische Wurzeln	— — — —	0,05 — 0,08
Petitgrainöl, unreife Früchte, Blätter, Zweige	Citrus bigaradia Risso, Rutaceen	—
—	—	—
Peucedanumöl, Früchte	Peucedanum grande C. B. Clarke, Umbellif.	—
—, trockene Wurzeln	— officinale L., Umbelliferen	0,2
Pfefferöl, japanisches, Früchte	Xanthoxylum piperitum D. C., Rutaceen	3,16
—, aus langem Pfeffer, Früchte	Piper longum L., Piperaceen und — officinarum D. C.	1
—, aus schwarzem Pfeffer, Früchte	— nigrum L., Piperaceen	1 — 2,3

d^{15}	Drehung in 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,892	$\alpha_D = -15^0\,20'$	Cineol, Terpineol
9,955	$\alpha_D = -3^0\,38'$	
0,925	$\alpha_D = +1^0\,40'$	
0,924 — 0,894	$\alpha_D = 0^0\,30'$ bis inaktiv	Citral, Citronellal?
0,880	$\alpha_D = -2^0\,14'$	—
0,857	$\alpha_D = -2^0\,44'$	—
0,943	$\alpha_D = +16^0\,11'$ bis $+20^0\,32'$	Pulegon, Thymol?, Carvacrol?
0,883	$\alpha_D = -12^0\,50'$	—
0,930 — 0,940	schwach rechts	Cymol, Thymol, Carvacrol, d-Limonen
0,9 (25°)	bis $+1^0$	Palmitinsäure; Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest
0,954 — 0,964	—	—
0,988 — 1,007	$\alpha_D = -67^0\,54'$ bis -90^0	—
0,890 — 0,915	$\alpha_D = +10^0$ bis $+30^0$	Pinen, Dipenten, Cineol
1,045 — 1,070	$\alpha_D =$ bis $-1^0\,10'$	Methylalkohol, Furfurol, Eugenol, Caryophyllen, Methylheptylketon, Aceteugenol, Benzoesäuremethylester, Diacetyl
1,040 — 1,065	$\alpha_D =$ bis $-1^0\,20'$	Methylalkohol, Furfurol, Eugenol, Caryophyllen, Methylamylketon?
0,908 — 0,922 (12°)	—	d-Pinen, l-Limonen?, Terpineol und dessen Valeriansäureester, Essig- und Buttersäureester
0,895 — 0,906	$\alpha_D = +1^0\,4'$	Demascenin
0,875	$\alpha_D = +1^0\,26'$	—
0,87 — 0,905	$\alpha_D = -10^0$ bis -12^0	Pinen, d-Camphen, l-Limonen, Dipenten, Paraffin C_{27}, aliphatische Terpene, Phenyläthylalkohol, Linalool, d-Terpineol, Geraniol, Nerol, d-Nerolidol, l-Linalylacetat, Geranylacetat, Nerylacetat, Anthranilsäuremethylester, Essigsäure, Palmitinsäure, Benzoesäure, Phenole, Indol, Decylaldehyd?
0,87 — 0,885	bis $+10^0$	
0,8758 — 0,8701	$+5,3$ bis $+3,13^0$	
1,0114 (0°)	—	Anethol
—	—	Päonol $C_9H_{10}O$
0,888 — 0,896	$\alpha_D = +4^0\,40'$ bis $-1^0\,55'$	Methylheptenon? Dipenten, Geranylacetat und -capronat, Geraniol
0,900 — 0,905	$\alpha_D = +1^0\,54'$ bis $+5^0\,54'$	Sesquiterpen?
0,9275	$\alpha_D = -2,12^0$	Methyleugenol, Cadinen
0,894	$\alpha_D = -3^0\,58'$	$C_{20}H_{32}O$ (Siedepunkt 257° bis 258°)
0,87 — 0,89	$\alpha_D = -0^0\,15'$ bis $-0^0\,30'$	Äthylalkohol, Propionsäure- und Buttersäureoctylester
0,975 — 0,995	$\alpha_D = -50^0$ bis -68^0	Cadinen, Patschoulialkohol
0,9607	$\alpha_D = +1^0\,50'$	Methylchavicol
0,900 — 0,925	$\alpha_D = +0^0\,16'$ bis $+3^0\,10'$	—
1,05 — 1,10	$\alpha_D = -7^0\,20'$	l-Pinen, Apiol
1,049	—	—
0,887 — 0,900	$\alpha_D = -1^0\,20'$ bis $+3^0\,43'$	l-Pinen? l-Camphen, Limonen, Sesquiterpen, Linalool, Linalylacetat
0,8758 — 0,8701	$+5,5^0$ bis $+3,13^0$	d-Terpinol (35°), Geraniol, Geranylacetat, Anthranilsäuremethylester, Furfurol
0,9008 (15,5°)	$\alpha_D = +36^0$	—
0,902	$\alpha_D = +29^0\,4'$	—
0,973	—	Citral
0,861	—	Siedepunkt 250° bis 300°
0,870 — 0,900	$\alpha_D = -5^0\,2'$ bis $+2^0\,27'$	Phellandren

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Pfefferminzöl, Kraut, amerikanisches	Mentha piperita L., Labiaten	—
—, deutsches, frisches Kraut	— — — —	0,1 — 0,25
—, deutsches, trockenes Kraut	— — — —	0,5 — 1,5
Pfefferminzöl, englisches	Mentha piperita L., Labiaten	—
—, französisches	— — — —	—
—, italienisches	— — — —	—
—, norwegisches	— — — —	—
—, russisches	— — — —	—
—, japanisches	Mentha arvensis L. var. piperascens Holmes, Labiaten	—
Pimentöl, Früchte	Pimenta officinalis Lindl., Myrtaceen	3 — 4,5
Pimpinellaöl, trockene Wurzeln	Pimpinella saxifraga L., Umbelliferen	—
Poleiöl (Pennyroyalöl), amerikanisches, trockene Blätter	Hedeoma pulegioides Persoon, Labiaten	3
—, Kraut	Mentha pulegium L., Labiaten	—
Pomeranzenöl, bitter, frische Schalen	Citrus bigaradia Risso, Rutaceen	—
— süß, frische Schalen	Citrus aurantium Risso, Rutaceen	—
Porschöl, Blätter resp. blühende Zweigspitzen	Ledum palustre L., Ericaceen	0,3 — 2
Pycnanthemumöl, Kraut	Pycnanthemum lanceolatum Pursch	—
—, trockenes Kraut	Pycnanthemum incanum Mich., Labiaten	0,98
Pyrethrumöl (Mutterkrautöl), frisches blühendes resp. trockenes Kraut	Pyrethrum parthenium Sm., Kompositen	0,02 — 0,03
Quipitaholzöl, Holz	Unbekannt	1
Rainfarnöl, frisches Kraut	Tanacetum vulgare L., Kompositen	0,1 — 0,2
—, trockenes Kraut	— — — —	0,2 — 0,3
Rautenöl, Kraut	Ruta graveolens L., Rutaceen	0,06
Resedablütenöl, Blüten	Reseda odorata L., Resedaceen	0,002
Resedawurzelöl, frische Wurzel	Reseda odorata L., Resedaceen	0,014 — 0,035
Rosenöl, frische Blüten, deutsches	Rosa damascena Mill., Rosaceen	0,02
—, —, bulgarisches	—	—
Rosmarinöl, Blätter, französisches	Rosmarinus officinalis L., Labiaten	1,4
—, —, italienisches	—	1,4 — 1,7
Sabadillsamenöl	Sabadilla officinalis	0,32
Sadebaumöl, Zweigenden	Juniperus Sabina L., Coniferen	4 — 5
Salbeiöl, trockene Blätter	Salvia officinalis L., Labiaten	1,3 — 2,5
—, muscateller, Blätter	— sclarea L., Labiaten	0,15
Sandelholzöl, südaustralisches Holz	Santalum Preissianum Miq., Santalaceen	5
—, westaustralisches Holz	Santalum cygnorum Miq., Santalaceen	2

d^{15}	Drehung in 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,91 — 0,92	$\alpha_D = -25^0$ bis -33^0	Acet- und Isovaleraldehyd $(CH_3)_2S$, Amylalkohol, Isovalerianſäure, Pinen, Mentholisovalerianat, Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, Cadinen, Phellandren, Cineol, Limonen, Menthon, Menthol, deſſen Acetat, Menthylester der Säure $C_8H_{12}O_2$
0,90 — 0,915		Menthol, Ester desſelben, Menthon; wahrſcheinlich auch die meiſten Beſtandteile des amerikaniſchen Öles
0,905 — 0,915	$\alpha_D = -25^0$ bis -32^0	
0,900 — 0,910	$\alpha_D = -22^0$ bis -31^0	
0,918 — 0,920	$\alpha_D = -5^0\,54'$ bis $-8^0\,20'$	Menthol, Ester desſelben, Menthon; wahrſcheinlich auch die meiſten Beſtandteile des amerikaniſchen Öles
0,911 — 0,926	$\alpha_D = -13^0$ bis -18^0	
0,908	$\alpha_D = -23^0$ bis -24^0	
0,905 — 0,910	$\alpha_D = -17^0$ bis -22^0	Pinen?, Menthen?, Limonen, Menthol, Menthon
0,895 — 0,900 (24°)	$\alpha_D = -30^0$ bis -42^0	Menthol, Ester desſelben, Menthon
1,024 — 1,050	$\alpha_D =$ bis -40^0	Eugenol, Sesquiterpen
0,959	—	—
0,925 — 0,940	$\alpha_D = +18^0$ bis $+22^0$	Hedeomol ($C_{10}H_{18}O$), Pulegon, Ameiſenſäure, Eſſigſäure, Iſoheptylſäure
0,93 — 0,96	$\alpha_D = +17^0$ bis $+23^0$	Pulegon, Menthol, Menthon, Cineol? Limonen? Dipenten?
0,848 — 0,852	$\alpha_D = +92^0$ bis $+98^0$	Limonen
0,848 — 0,850	$\alpha_D = +96^0$ bis $+98^0$ (20°)	d-Limonen, Citral, n-Decylaldehyd, Alkohol $C_{28}H_{46}O_2$, Ester, Schmelzpunkt 64° bis 65°, d-Linalool, d-Terpineol, n-Nonylalkohol, Säure C_{21}, Cerotinſäure, Caprylſäure, Anthranilſäuremethylester
0,932 reſp. 0,963	—	Ledumcampher
0,918 — 0,936	$\alpha_D = -0{,}566^0$ bis $+11{,}083^0$	Carvacrol, Dicarvacrol, Pulegon
0,935	—	—
0,908 — 0,960	—	l-Campher, l-Borneol
0,934	$\alpha_D = -34^0\,31'$	—
0,925 — 0,940 bis 0,955	$+30^0$ bis $+45^0$	Thujon, l-Campher, Borneol
	—	—
0,833 — 0,840	$\alpha_D = +0^0\,13'$ bis $+2^0\,10'$	Methylheptylketon, n-Methylnonylketon, Eſſigäther der beiden zugehörigen ſek. Alkohole, Methylanthranilſäuremethylester, Methylſalicylat, Pinen, l-Limonen, Cineol; Erſtarrungspunkt $+9^0$ bis $+10^0$, bei gewöhnlicher Temperatur feſt
—	—	—
1,010 — 1,034	$\alpha_D = +1^0\,30'$	Phenyläthylſenföl
0,845 — 0,855 (30°)	$\alpha_D = +1^0$ bis -1^0	Geraniol, Citronellol, Phenyläthylalkohol, Nonylaldehyd, (Linalool, Citral im deutſchen Roſenöl)
0,856 — 0,870 (20°)	$\alpha_D =$ bis -4^0	
0,914	$\alpha_D = +14^0\,35'$	Pinen, Camphen, Cineol, Campher, Borneol, Bornylacetat?
0,904 — 0,913	$\alpha_D = +3^0\,40'$ bis $+8^0\,52'$	
0,902 — 0,928	—	Ester der Oxymyriſtinſäure und Veratrumſäure
0,910 — 0,930	$\alpha_D = +42^0$ bis $+60^0$	Pinen? Cadinen, Sabinol, Diacetyl
0,915 — 0,925	$\alpha_D = +10^0$ bis $+25^0$	Pinen, Cineol, Thujon, Borneol
0,927 — 0,928	—	Bornylacetat?
1,022	$\alpha_D = -19^0\,22'$ bis $-24^0\,1'$	Alkohol $C_{15}H_{24}O_2$; Öl erſtarrt bei mittlerer Temperatur
0,953 — 0,965	$\alpha_D = +5^0\,20'$	—

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Sandelholzöl, ostindisches Holz	Santalum album L., Santalaceen	3 — 5
—, Macassar, Holz	—	1,6 — 3
—, westindisches Holz	Amyris balsamifera L.	1,5 — 3,5
Sappanblätteröl	Caesalpinia Sappan L., Leguminosen	0,16 — 0,2
Sassafrasblätteröl, Blätter	Sassafras officinalis Nees, Lauraceen	0,028
Sassafrasrindenöl, Wurzelrinde	Sassafras officinalis Nees, Lauraceen	6 — 9
Saturejaöl (Bohnenkrautöl), frisches Kraut	Satureja hortensis L., Labiaten	0,1
—, Kraut	Satureja thymbra L., Labiaten	—
—, frisches Kraut	Satureja montana L., Labiaten	0,18
Schafgarbenöl, frisches, blühendes Kraut	Achillea millefolium L., Kompositen	0,07 — 0,13
Schinusöl, Beeren	Schinus molle L.	3,35 — 5,2
Schlangenwurzelöl, trockene Wurzeln	Aristolochia serpentaria L., Aristolochiaceen	1 — 2
—, kanadisches, — —	Asarum canadense L., Aristolochiaceen	3,5 — 4,5
Schwarzfichtennadelöl, Nadeln und Zweigspitzen	Picea nigra Lk.	—
Sellerielkrautöl, frisches Kraut	Apium graveolens L., Umbelliferen	0,1
Selleriesamenöl, Samen	— — — —	2,5 — 3,0
Senegawurzelöl	Polygala Senega L., Polygalaceen	0,25 — 0,33
Senföl, Samen	Brassica nigra Koch und Brassica juncea J. Hooker et Thomson, Cruciferen	0,5 — 0,75
Silauöl, Früchte	Silaus pratensis Besser, Umbelliferen	1,4
Spanisch Hopfenöl, trockenes Kraut	Origanum hirtum Lk., Labiaten	2 — 3
— — Kraut	— smyrnaeum L., Labiaten	—
Speiköl, Wurzel	Valeriana celtica L., Valerianaceen	1,5 — 1,75
Spicewoodöl (Benzoelorbeeröl), Beeren	Benzoin odoriferum Nees, Lauraceen	4 — 5
Spicewoodöl, Blätter	— — — —	0,3
— Rinde	— — — —	0,43
— Zweige	— — — —	0,3
Spicöl, blühendes Kraut	Lavandula spica D. C., Labiaten	—
Spiräaöl, Blüten, Wurzeln	Spiraea Ulmaria L.	0,2
Sternanisöl, Früchte	Illicium verum Hooker, Magnoliaceen	3
Storaxöl, Balsam	Liquidambar orient. Miller, Hamamelidaceen	0,5 — 1
Tetrantheraöl, Früchte	Tetranthera citrata Nees, Lauraceen	5,5
Terpentinöl, amerikanisches, Terpentin	Pinus australis Mich., P. taeda L., Coniferen	—
—, deutsch., poln., russisches, schwed.	Pinus sylvestris L., Coniferen	—
—, französisches	Pinus pinaster, Solander, Coniferen	15 — 18
—, österreichisches	Pinus laricio Poiret, Coniferen	—
—, venetianisches	Larix europaea D. C., Coniferen	13,5 — 15
Thujablätteröl, Blätter	Thuja occidentalis L., Coniferen	0,4 — 0,65
Thujawurzelöl, Wurzeln	Thuja orientalis L., Coniferen	2,75

d^{15}	Drehung in 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,975 — 0,980	$\alpha_D = -17^0$ bis -19^0	α- und β-Santalol, Santalen, Teresantalsäure, Santen, Santalon, Santalsäure
0,960 — 0,967	$\alpha_D = +24^0$ bis $+29^0$	R-Cadinen
0,825 (28°)	$\alpha_D = +37^0\,30'$ bis $+50^0\,30'$	Phellandren
0,872	$\alpha_D = +6^0\,25'$	Pinen, Myrcen, Linalool, Geraniol, Essig- und Baldriansäureester beider Alkohole, Citral
1,070 — 1,080	α_D — $+3^0$ bis 4^0	Pinen, Phellandren, Campher, Safrol, Eugenol, Sesquiterpen
0,900 — 0,925	$\alpha_D = +0^0\,4'$	Carvacrol, Cymol, Terpen
0,905	—	Pinen, Cymol, Dipenten, Bornylacetat
0,939	$\alpha_D = -2^0\,35'$	Carvacrol
0,905 — 0,925	—	Cineol
0,850	$\alpha_D = +46^0\,4'$ (17°)	Pinen, Phellandren, Carvacrol
0,980 — 0,990	—	Borneolester, Pinen?
0,93 — 0,96	—	Pinen, d-Linalool, Acetyl- und Valerianyl-Linalool, Geraniol, l-Terpineol, l-Borneol, Phenol $C_9H_{12}O_6$, Methyleugenol, Lacton $C_{14}H_{20}O_2$, Palmitinsäure, fette Säuren $C_6H_{12}O_2$ bis $C_{12}H_{24}O_2$
0,922 (20°)	$[\alpha]_D = -39{,}45^0$	Bornylacetat
0,848 — 0,850	$\alpha_D = +48^0$ bis $+52^0$	—
0,870 — 0,895	$\alpha_D = +67^0$ bis $+79^0$	Sedanolid, Sedanonsäureanhydrid, Limonen, Sesquiterpen? Guajakol?, Phenol $C_{10}H_{20}O_3$, Palmitinsäure
—	—	Salicylsäuremethylester
1,016 — 1,030	inaktiv	Allylsenföl, Cyanallyl CS_2
0,982	$\alpha_D = +0^0\,7'$	—
0,94 — 0,98	inaktiv oder schwach links	Cymol, Carvacrol (60 bis 85 Proz.)
0,915 — 0,945	$\alpha_D = -3^0$ bis -13^0	Cymol, l-Linalool, Carvacrol (30 bis 60 Proz.)
0,967	—	Siedepunkt 250° bis 300°
0,850 — 0,855	—	—
0,888	—	—
0,923	—	Salicylsäuremethylester, Kohlenwasserstoffe
0,923	—	—
0,905 — 0,915	α_D = bis $+3^0$, selten bis $+7^0$	Pinen, Camphen, Cineol, l-Linalool, d-Campher, d-Borneol, Terpineol? Geraniol?
—	—	Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester, Piperonal, Vanillin
0,98 — 0,99	$\alpha_D = +0^0\,40'$ bis -2^0	d-Pinen, l-Phellandren, Methylchavicol, Anethol, Safrol, Hydrochinonäthyläther. Sternanisöl, japanisch Badianöl, Illicium religiosum: Cineol, Safrol, Borneol, Anethol? Sternanisöl, chinesisch: Anissäure, Hydrochinonäthyläther, Anisaldehyd, p-Methoxyphenylaceton, d-Pinen, r-Phellandren, Estragol, d-Terpilenol, Anethol, l-Sesquiterpen
0,89 — 1,10	$\alpha_D = -3^0$ bis $-38'$	Styrol, Ester der Zimtsäure
0,890 — 0,896	—	Citral
0,865 — 0,870	α_D = bis $+14^0\,17'$, selten schwach links	Pinen
0,865 — 0,870	$+15^0$ bis $+20^0$	Pinen, Sylvestren
0,859 — 0,872	$\alpha_D = -20^0$ bis -40^0	Pinen
0,866	$\alpha_D = +3^0\,46'$	Pinen
0,878	$\alpha_D = -11^0$	Pinen
0,915 — 0,935	$\alpha_D = -5^0$ bis -14^0	d-Pinen, l-Fenchon, d-Thujon, Carvon
0,979	—	tiefbraunes Öl

Name und Pflanzenteil	Stammpflanze und Familie	Ölausbeute in Prozenten
Thymianöl, Kraut	Thymus capitatus Lk., Labiaten	—
—, deutsches, frisches Kraut	Thymus vulgaris L., Labiaten	0,3 — 0,4
—, deutsches, trockenes Kraut	— — — —	1,7
—, französisches, frisches Kraut	— — — —	0,9
—, französisches, trockenes Kraut	— — — —	2,5 — 2,6
—, spanisches, frisches Kraut	— — — —	—
Tolubalsamöl, Balsam	Toluifera balsamum Mill., Papilionaceen	1,5 — 3,0
Venezuela-Campherholzöl	Gattung Nectandra oder Ocotea, Lauraceen	1,15 0,072
Verbenaöl	Verbena triphylla L.	0,09
Vetiveröl, Wurzel	Androp. muricatus Retz, Gramineen	0,4 — 0,9
Wachholderbeeröl, Früchte, bayrisches	Juniperus communis L., Cupressineen	1 — 1,2
—, —, italienisches	— — — —	1 — 1,5
—, —, ostpreußisches	— — — —	0,6
—, —, polnisches	— — — —	0,9
—, —, thüringisches	— — — —	0,7
—, —, ungarisches	— — — —	0,8 — 1
—, —, smyrnaisches	Juniperus phoenica L., Coniferen	1
Wachsmyrtenöl, Blätter	Myrica cerifera L, Myricaceen	0,031
Wasserfenchelöl, Früchte	Oenanthe Phellandrium Lami, Umbelliferen	1,0 — 2,5
Wasserschierlingöl, Früchte	Cicuta virosa L.	1,2
Weihrauchöl, Harz	Boswellia-Art, Burseraceen	3 — 8
Wermutöl, frisches Kraut	Artemisia Absynthium L., Kompositen	0,2 — 0,5
Wildkirschenrindenöl, Rinde	Prunus virginiana L., Rosaceen	0,2
Wintergrünöl (Birkenöl) Rinde	Betula lenta L., Cupuliferen	0,6
—, Blätter	Gaultheria procumbens L., Ericaceen	0,75
Wintersrindenöl, Rinde	Drimys Winteri Forster, Magnoliaceen	0,64
Wurmfarnöl, lufttrockene Wurzel	Aspidium Filix mas Sw.	0,025—0,045
Wurmsamenöl (Chenopodiumöl) Baltimore, Früchte	Chenopodium ambrosioïdes L., var. anthelminthicum Gray, Chenopodiaceen	0,6 — 1
Ylang-Ylangöl (Canangaöl), Blüten	Cananga odorata Hooker fil. et Thomson, Anonaceen	—
—	—	—
Zimtblätteröl, Ceylon	Cinnamomum ceylanicum Breyn, Lauraceen	1,8
Zimtöl (Ceylonzimtöl) Rinde	— — — —	0,5 — 1
—, australisches, Rinde	Cinnamomum Oliveri Bail	0,75 — 1
—, japanisches, Wurzelrinde	Cinnamonum Loureirii Nees	1,17
—, weißes, Rinde	Canella alba Murray, Canellaceen	0,75 — 1,25
Zirbelkiefernadelöl, Nadeln (ohne Zweige)	Pinus Cembra L.	0,88
Zitwersamenöl (Wurmsamenöl), Blütenknospen	Artemisia maritima L., var. Stechmannia, Kompositen	2 — 3
Zitwerwurzelöl, trockene Wurzel	Curcuma Zedoaria Roscoe, Cingiberaceen	1 — 2
Zwiebelöl, frische, ganze Pflanze	Allium Cepa L., Liliaceen	0,046
Cypressenöl, Blätter und junge Zweige	Cupressus sempervirens L.	0,6 — 1,2

d^{15}	Drehung im 100 mm-Rohr	Bestandteile und Bemerkungen
0,901	—	Pinen, Menthen, Cymol, Dipenten, Linalool, Borneol, Bornylacetat, Thymol, Carvacrol?
0,925 — 0,935		
0,909		
0,900 — 0,935	schwach links drehend	Pinen, Cymol, Linalool, Bornylacetat, Carvacrol, Thymo
0,909 — 0,918		
0,930 — 0,950		
0,945 — 1,09	$\alpha_D = -0^0\,58'$ bis $+0^0\,54'$	Ester der Benzoesäure und Zimtsäure
1,155	$\alpha_D = +2^0\,40'$	Apiol
—	—	—
0,900	$\alpha_D = -12^0\,38'$	l-Limonen, Geraniol, Citral a und b, Verbenon
1,02 — 1,03	$+26^0$ bis $+40^0$	—
9,862 — 0,885	inaktiv bis -18^0	Pinen, Cadinen, Wachholderbeercampher
0,859	$\alpha_D = -4^0\,55'$	—
0,886	$\alpha_D = -5^0\,5'$	—
0,850 — 0,890	$\alpha_D = +12^0\,42'$ bis $+15^0\,30'$	Phellandren
—	—	Cuminol, Cymol
0,875 — 0,880	$\alpha_D = -11^0$ bis -17^0	Pinen, Phellandren, Dipenten
0,925 — 0,955	—	Thujon, Phellandren, Thujylalkohol, Cadinen, Essigsäure, Isovalerianäure, Palmitinsäure
1,045 — 1,050	—	Benzaldehyd, Blausäure
1,180 — 1,187	inaktiv	Salicylsäuremethylester, Ester $C_{14}H_{24}O_2$, Paraffin
1,180 — 1,187	$\alpha_D = -0^0\,25'$ bis -1^0	Salicylsäuremethylester, Alkohol $C_8H_{16}O$, Ester $C_{14}H_{24}O_2$
0,945	—	—
0,85 — 0,86	—	Freie Fettsäuren (bes. Buttersäure), Hexyl- und Octylester der Fettsäurenreihe
0,970	$\alpha_D = -5^0$ bis -6^0	Limonen?
0,930 — 0,950	$\alpha_D = -38^0$ bis -45^0	Pinen, Linalool, Geraniol, Essig- und Benzoesäureester, Kreosol, Eugenol, Isoeugenol, Methyleugenol, Benzylalkohol, -acetat, -benzoat, Benzoesäuremethylester, Salicylsäuremethylester, Anthranilsäuremethylester, Sesquiterpenalkohol vom Schmelzp. 138°.
0,91 — 0,94	$\alpha_D = -17^0$ bis -55^0	Cadinen, p-Kresolmethyläther, Acetyl-p-kresol
1,045 — 1,065	schwach — oder +	Terpen, Zimtaldehyd, l-Linalool, Eugenol, Safrol, Nonyl-, Hydrozimtaldehyd
1,024 — 1,040	$\alpha_D =$ bis -1^0	Phellandren, Zimtaldehyd, Eugenol, Linalool, Pinen
1,001	$\alpha_D = +22^0$ bis $+22,3^0$	Cineol, Eugenol?, Zimtaldehyd?, Safrol?
0,982	—	Zimtaldehyd, Terpen
0,920 — 0,935	$\alpha_D = +1^0\,8'$	l-Pinen, Cineol, Eugenol, Caryophyllen, d-Pinen
—	$\alpha_D = +29,1^0$	—
0,915 — 0,935	—	Cineol, Dipenten
0,99 — 1,01	—	Zineol
1,0410 (8,7°)	$\alpha_D = -5^0$	$C_6H_{12}S_2$
0,88 — 0,89	$\alpha_D = +4^0$ bis $+14^0$	l-Pinen, Sylvestren?, Sesquiterpen

Fünftes Kapitel.

Darstellung der Riechstoffe.

I. Allgemeiner Teil.

Die Reindarstellung eines Riechstoffes erfordert verschiedene Methoden, je nachdem es sich um seine Isolierung aus einem Naturprodukt oder um seine synthetische Gewinnung handelt. Die meisten Riechstoffe sind nur auf einem dieser beiden Wege zu erhalten, wenige auf beiden. In zahlreichen Fällen ist die Überführung eines Duftkörpers in einen anderen, der dann fast stets der wertvollere ist, gelungen. Zum Beispiel kann man Safrol in Piperonal, Eugenol in Vanillin, Anethol in Anisaldehyd, Benzaldehyd in Phenylacetaldehyd und Zimtaldehyd, Zimtaldehyd in Hydrozimtaldehyd, Pinen in Terpineol und Campher, Menthol in Menthon, Citral in Jonon, Salicylaldehyd in Cumarin, Campher in Borneol und Piperonal in Vanillin verwandeln.

A. Isolierung aus Naturprodukten.

Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Riechstoffen bilden die ätherischen Öle, deren Darstellung ich als bekannt voraussetze. Sie wird in dem Werke von Gildemeister und Hoffmann in klassischer Weise beschrieben. Die Technik verfügt jetzt über Destillationsapparate, die bis 60 000 Liter zu fassen vermögen und eine überaus rationelle Ausnutzung des Pflanzenmaterials und des Dampfes gestatten. Auch die theoretischen Grundlagen der Dampfdestillation dürften augenblicklich völlig erforscht sein. Strittig dagegen ist die Frage, ob man Pflanzen frisch oder getrocknet der Destillation unterwerfen soll.

Zweifellos ist es bequemer, trockenes Material zu verarbeiten. Abgesehen davon, daß der Transport desselben billiger und schneller ausführbar ist, kann man beträchtlich mehr in einer Operation destillieren, als wenn man frische Pflanzen nimmt. Es muß dahingestellt bleiben, ob die Ölausbeute verschieden ausfällt. A. M. Todd[1]) behauptet, daß frisches und getrocknetes Pfefferminzkraut bei der Destillation im großen qualitativ und quantitativ gleiche Ölausbeute gibt. Demgegenüber kann man auf Versuche hinweisen, die von maßgebender Seite[2]) angestellt worden sind. Der Geruch des frischen Pfefferminzblattes, das man zwischen den Fingern zerpreßt, ist rein und angenehm, während der des getrockneten Blattes nebenbei Krautgeruch zeigt. Das spezifische Gewicht des Öles aus frischer Pflanze ist bei 15° 0,908, aus getrockneter 0,912. Getrocknete Rosenblätter geben ein geradezu unangenehm riechendes Parfüm.

[1]) Pharm. Rundschau 1886, S. 233. — [2]) Schimmel u. Co., Geschäftsbericht April 1895, S. 6.

Die Ursachen der Verschlechterung sind klar. Verändern Luftsauerstoff und Licht schon das fertige Öl derart, daß man es der Einwirkung beider Faktoren sorgfältig entziehen muß, wie viel mehr also, wenn es in den Pflanzenzellen fein verteilt ist, und noch dazu um so reichlicher andere Bestandteile der Pflanze zu lösen vermag, je trockener es gelegt wird. Oxydation und Polymerisation sind die unausbleibliche Folge des Trocknens. Sicherlich geht auch während dieses Prozesses ein Teil des Parfüms in die Luft. Die Schädigung des Öles kann nachher durch Destillieren und andere Operationen nicht wieder gut gemacht werden. Ferner ist zu beachten, daß die Pflanze bei der Behandlung mit Dampf flüchtige Körper liefert, die zum Teil durch die Destillation, besonders bei Anwendung unzweckmäßiger Apparate entstanden sind, zum Teil Bildungselemente der Riechstoffe darstellen (niedere Säuren und Aldehyde, Schwefelwasserstoff usw.), schließlich aber auch aus Pflanzen entstehen, die gar kein ätherisches Öl enthalten. Zersetzungsprodukte frischen Materials sind meist leicht, trockenen Materials schwer zu entfernen. Letztere riechen scharf und brenzlich, sind stark gefärbt und reizen die Schleimhäute. So kann man am Geruch sehr deutlich erkennen, ob Pfefferminzöl von getrocknetem oder frischem Kraut herstammt. Das spezifische Gewicht $d\ 15^0$ des Öles aus getrockneter Angelicawurzel ist 0,857 bis 0,866, aus frischer 0,876 bis 0,902; also liegt eine sehr auffällige Veränderung vor. Der Faktor d wird mit der Länge der Lagerzeit größer, wie durch die Art der Veränderung erklärlich ist. Öl aus trockener Liebstockwurzel enthält große Mengen Harz, die dem aus frischer Wurzel fehlen. Im allgemeinen sind Öle aus frischen Pflanzenteilen reiner im Geruch und Geschmack und harzärmer als solche aus getrockneten. Erstere sind weit leichter zu reinigen.

Das Destillationswasser enthält häufig reichliche Mengen von Riechstoffen gelöst und bildet deshalb oft ein wichtiges Material für ihre Gewinnung. Vom Destillationswasser des Rosenöls wird z. B. nahezu der gesamte Phenyläthylalkohol des Öles aufgenommen, von dem des Orangenblütenöls viel Linalylacetat und Anthranilsäuremethylester neben Indol und anderen Riechstoffen. Zur Extraktion der wasserlöslichen Aromatica dient eine ganze Reihe leichtflüchtiger Lösungsmittel. Im kleinen bedient man sich am liebsten des Äthers, im großen des billigeren Petroläthers. Schwefelkohlenstoff und Chloroform kommen selten in Frage. Eben diese Flüssigkeiten ermöglichen auch die direkte, jetzt nur selten angewandte Isolierung der Riechstoffe aus dem Pflanzenmaterial. So gewonnene „Essences concrètes“ enthalten außer dem Parfüm Pflanzenwachse, Paraffine und andere Bestandteile. Das Verfahren ist in vereinzelten Fällen gar nicht zu entbehren — Iron muß z. B. aus der Iriswurzel zunächst durch Extraktion isoliert werden, bevor man es mit Dampf übertreiben kann — und ist stets dann am Platze, wenn man den Blumengeruch in seiner vollen Naturschönheit fixieren will. Durch Extraktion erhält man aber nur die gerade in der Pflanze vorhandenen Riechstoffe. Da nun letztere auch noch nach dem Tode der Pflanze, nach dem Pflücken in großer Menge produziert werden, so ist es manchmal zweckmäßig, die altbekannten Methoden der Duftgewinnung durch Maceration (enfleurage à chaud) und Absorption (enfleurage à froid) anzuwenden, um das Maximum an Duftstoffen zu erzielen. Für diese Zwecke

kommen fast nur Blüten in Betracht. Vereinzelt haben die „Pomaden", z. B. die des Jasmins, erst die Herstellung des ätherischen Öles und dann die Gewinnung weiterer Aromata ermöglicht. 1 kg Jasminpomade liefert etwa 4 bis 5 g durch Dampfdestillation gereinigtes Öl (Hesse u. Müller). Aus Tuberosepomade wurde der Geruchsträger, das Tuberon[1]), von Berley isoliert. Die Abfallblüten der Enfleurage bergen noch erhebliche Mengen wohlriechender Substanzen, die man durch Dampf übertreiben kann[2]). Sie werden vom Kondenswasser abgehoben oder ihm wird durch Ausschütteln mit Äther, Petroläther Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. entzogen. Auf diesem Wege kann man die Blüten von Jasmin, Cassia, Orange, Rose, Tuberose, Veilchen usw. völlig ausnützen. Espinasse und Pichelin[3]) tauchen die möglichst unverletzten Blüten in wässerige Salzlösungen, entfernen sie vor dem Verwelken wieder und extrahieren den Duftstoff durch Ausäthern. Eugen Mirau und Fritz Schwarz[4]) gewinnen die Riechstoffe, welche die lebende unversehrte Pflanze bildet, indem sie die mit Aroma beladene Luft durch geeignete Vorrichtungen absaugen und durch Fette usw. von ihrem Riechstoffgehalt befreien. Interessant, wenn auch nicht von praktischer Bedeutung, ist eine Beobachtung von Georges Jacquemin[5]). Von der Voraussetzung ausgehend, daß in den geruchlosen Blättern der Äpfel, Birnen, Himbeeren, des Weines usw. Duftstoffe als Glycoside latent enthalten sind, brachte er den Blattbrei durch Zusatz von Zucker und Hefe zur Gärung und erhielt dann die erwarteten wohlriechenden Substanzen, die er durch Destillation mit Dampf konzentrieren konnte. Die Ausbeute war um so größer, je näher die Zeit der Blattentnahme der Reifezeit der Früchte lag. Das Verfahren ermöglicht die Gewinnung von Fruchtaroma ohne Früchte.

Die Isolierung des Riechstoffes aus dem Naturprodukt ist relativ einfach, wenn er der einzige oder überwiegende Bestandteil desselben ist (Cumarin im Waldmeister, Eugenol im Nelkenöl, Anethol im Anisöl usw.). Die Hindernisse sind kolossal, wenn z. B. die Beschaffung des Ausgangsmaterials mühsam ist, wenn man z. B. viele Zentner von Iriswurzeln verarbeiten muß, um den Geruchsträger, das Iron, zu gewinnen, oder wenn in einem Öle viele chemisch ähnliche Körper vorkommen. So kann man z. B. aus dem Spicöl fünf verschiedene Substanzen der Formel $C_{10}H_{18}O$ herausarbeiten. Zur vollen Würdigung dieser Schwierigkeiten muß man sich vergegenwärtigen, daß in den ätherischen Ölen die Körperreihen $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$ und $C_{10}H_{12}O$, $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$, ein großer Teil dieser Verbindungen außerdem in zahlreichen Isomeren, vorliegen, die vielfache Übergänge ineinander und Umlagerungen erfahren können. Häufig genügt es nicht, die Aromata „chemisch rein" zu haben. Spuren von Fremdkörpern, die durch keine Analyse, keine Reaktion mehr nachzuweisen sind, erteilen der Substanz einen Beigeruch und werden von der geübten Nase des Fachmannes unschwer

---

[1]) Dieses Resultat konnte von anderer Seite nicht bestätigt werden. — [2]) D. R.-P. Nr. 131965. — [3]) D. R.-P. Nr. 99588. — [4]) D. R.-P. Nr. 104907. — [5]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1897, S. 357.

entdeckt. „Reines Eugenol" verschiedener Fabriken, „reines Geraniol" verschiedener Herkunft können beträchtliche Geruchsdifferenzen zeigen. Absolut reines Terpentinöl ist geruchlos [1]). Die meisten Bestandteile der Öle sind zudem flüssig und deshalb häufig nur durch eine Kombination physikalischer und chemischer Trennungsmethoden rein zu erhalten.

Die einfachste physikalische Trennungsmethode ist das Ausfrieren. Es gestattet z. B., mühelos Safrol aus Sassafrasrindenöl, Anethol aus Anisöl, Menthol aus Pfefferminzöl zu isolieren, und führt niemals zu einer chemischen Veränderung der Substanz. Auf gleichem Wege kann man ferner geruchlose Körper aus einem Öle beseitigen (Stearopten des Rosenöls!) und die Geruchsträger dadurch konzentrieren.

Die Destillation mit Dampf ermöglicht die Befreiung flüchtiger von nichtflüchtigen Verbindungen und kann fraktioniert gestaltet werden, so daß eine ungefähre Trennung erreicht wird. Sie kann aber selbst bei zweckmäßiger Ausführung in manchen Fällen Zersetzungen bewirken. Manche Ester werden z. B. durch Dampf teilweise verseift. Geraniol wird zum Teil zu Linalool umgelagert, wenn man geranylphtalestersaures Natron in neutraler Lösung mit Wasser destilliert.

In weitestem Umfang wird die fraktionierte Destillation angewandt und zwar sehr oft unter vermindertem Luftdruck, um Zersetzungen, die die Qualität des Riechstoffes beeinträchtigen würden, möglichst zu vermeiden. F. W. Semmler und Ferd. Tiemann [2]) zerlegten, um ein Beispiel für viele anzuführen, das Bergamottöl durch Destillation bei 15 mm Druck in vier Fraktionen. Bei 60° bis 65° ging wesentlich Limonen über, bei 77° bis 82° Dipenten, bei 87° bis 91° Linalool, bei 99° bis 105° Linalylacetat. Sorgfältige Fraktionierung ermöglichte die Trennung des Methylheptylketons vom Methylnonylketon im Rautenöl und die Isolierung eines festen Terpineols vom Schmelzpunkt 32° aus dem flüssigen Handelsprodukt. Daß die Vakuumdestillation nicht immer anwendbar ist, wird in dem Patent Nr. 124227 nachgewiesen. Der Citralidenacetessigester geht durch Übersieden bei vermindertem Druck in eine isomere, zur Jononbereitung unbrauchbare Verbindung über. Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, daß man derartige unerwünschte Veränderungen zu vermeiden vermag, wenn man bei nahezu absolutem Vakuum arbeitet, wie es durch die bekannte v. Babosche Luftpumpe leicht erreicht und durch die Erscheinung des Kathodenlichtes nachgewiesen werden kann. Zu diesem Zwecke konstruierten F. Krafft und H. Weilandt [3]) einen einfachen, für alle Laboratoriumsarbeiten genügenden Apparat. Sie schalten zwischen die Destillationsvorlage und Quecksilberluftpumpe eine Hittorfsche Röhre ein, die bei Anwendung eines Bunsenschen Elementes und eines kleinen Ruhmkorffschen Funkeninduktors das apfelgrüne Kathodenlicht zeigt, sobald die Luftverdünnung etwa ein Milliontel des Atmosphärendruckes beträgt. Aus den Versuchen der

[1]) Bekannt ist, daß gewisse äußerst unangenehm riechende Sulfide durch geeignete Behandlung (Erhitzen mit Kupferpulver) fast geruchlos oder sogar angenehm riechend gemacht werden können (J. Finckh, Bericht 27, 1238. — [2]) Bericht 25, 1180. — [3]) Bericht 29, 316.

beiden Forscher geht hervor, daß die Erniedrigung des Siedepunktes bei einem Sinken des Barometerstandes von etwa 15 auf 0 mm eine ganz kolossale ist. So siedet Stearinsäure bei 15 mm bei 232,5°, bei 0 mm bei 154,5° (Differenz also 78°!). Der Apparat wird allerdings unbequem, wenn größere Mengen Substanz fraktioniert werden sollen, weil die Quecksilberluftpumpe zu langsam wirkt, um bei Auswechslung der Vorlage eindringende Luft zu beseitigen, und er versagt, wenn Gase, die bei manchen Destillationen entstehen, oder leichtflüchtige Flüssigkeiten (Äther, Alkohol) entfernt werden sollen. Emil Fischer und Carl Harries[1]) beseitigten diese Schwierigkeiten, indem sie einmal die sehr stark wirkende Gerykeluftpumpe, die auch vielfach zum Evakuieren der Glühbirnen dient, anwandten und die Vorlage mittels flüssiger Luft, die ja jetzt ein Handelsartikel ist, abkühlten. Ein Destillationsgefäß von einem Liter Inhalt wird in etwa 10 Minuten auf 0,2 mm Druck gebracht. Der Apparat ist zweckentsprechend, aber recht kompliziert und teuer. Das Problem der Vakuumdestillation im Großbetriebe ist völlig gelöst. Schimmel u. Co. sprechen sich über die erzielten Erfolge, die Reinheit der Produkte usw. äußerst günstig aus („Errungenschaft von größter Tragweite").

Es sei noch erwähnt, daß auch ein eigenartiges Mittel empfohlen wurde, um die sauerstoffhaltigen Substanzen der ätherischen Öle von den Terpenen zu trennen. Eine 50 prozentige Natriumsalicylatlösung sollte die Fähigkeit haben, nur die ersteren aufzunehmen. Es stellte sich aber bald heraus, daß eine auch nur einigermaßen glatte Trennung nicht zu erzielen war.

Daß man zur völligen Reinigung fester Riechstoffe (Cumarin, Vanillin usw.) die Kristallisation regelmäßig anwendet, ist selbstverständlich.

Von der Sublimation wird in seltenen Fällen, aber zur Reinigung von Campher in größtem Maßstabe Gebrauch gemacht.

Die physikalischen Trennungsmethoden genügen in den seltensten Fällen zur Isolierung von Riechstoffen. Fast stets müssen sie mit chemischen Verfahren kombiniert werden. Ganze Gruppen chemisch ähnlicher Körper können durch geeignete Reagenzien von Begleitsubstanzen befreit werden. Säuren werden durch Alkalicarbonate, Phenole durch Alkalien, Aldehyde und gewisse Ketone durch Alkalibisulfitlösungen, Basen (z. B. Anthranilsäureester) durch verdünnte Säuren ausgeschüttelt. Man muß diese Agentien mehrfach auf das Gemisch einwirken lassen, wenn man die Trennung quantitativ gestalten will. Ketone, die sich nicht mit Bisulfit vereinigen, können in Oxime oder Semicarbazone übergeführt, als solche isoliert und dann wieder in Freiheit gesetzt werden. Alkohole werden in Phtal- oder Bernsteinesteräsäuren verwandelt und können alsdann durch Alkalien in Lösung gebracht werden, oder in schwerflüchtige Ester (der Benzoësäure, Valeriansäure usw.). Enthält ein Öl gleichzeitig Alkohole und Ester, so kann man sich die Reinigung oft dadurch erleichtern, daß man entweder die ersteren esterifiziert oder die letzteren verseift. Zweiwertige Phenole bilden Additionsprodukte mit Kaliumcarbonat, einwertige nicht (glatte Trennung!).

[1]) Ber. 35, 2158.

Manche Riechstoffe zeigen spezifische Reaktionen, die ihre Reindarstellung zu einer einfachen Operation machen: Geraniol gibt eine Verbindung mit Calciumchlorid, Carvon eine mit Schwefelwasserstoff, Cineol eine mit Phosphorsäure und Arsensäure.

In anderen Fällen wird die Gewinnung reiner Substanzen dadurch ermöglicht, daß man weniger beständige Beimengungen zerstört. Fenchon ist gegen reine konzentrierte Salpetersäure relativ unempfindlich, während seine Begleiter (Anethol im Fenchelöl, Thujon im Thujaöl) rasch oxydiert werden. Citral wird von Alkalien zu höher siedenden Verbindungen polymerisiert. Sein Begleiter Geraniol wird nicht angegriffen. Citronellol wird durch Kochen mit Ameisensäure in normaler Weise verestert, andere Terpenalkohole dagegen zersetzt oder zu Terpenen anhydrisiert. Auf demselben Wege kann man den beständigen Phenylpropylalkohol von dem empfindlichen Zimtalkohol befreien.

Oft sind sehr feine Reaktionsunterschiede auszunutzen, um Trennungen der Aromata durchzuführen. Citral besteht aus zwei Stereoisomeren *a* und *b*. Citral *b* verbindet sich langsamer als Citral *a* mit Cyanessigsäure. Die Phtalestersäuren des Geraniols und Citronellols zeigen verschiedene Löslichkeitsverhältnisse usw.

B. Synthetische Darstellungsmethoden.

Im allgemeinen muß die Kenntnis der Konstitution eines Körpers die Vorbedingung seiner Synthese sein. Die Verfahren, den Bau einer Verbindung zu ermitteln, sind bekannt. In erster Linie empfiehlt es sich, festzustellen, ob der Sauerstoff in Form einer Hydroxyl-, Aldehyd- oder Ketongruppe oder in ätherartiger Bindung vorliegt; bei stickstoffhaltigen Substanzen, ob es sich um ein Amin oder ein Nitril handelt; die Nitrogruppe kommt bei natürlichen Riechstoffen nicht in Frage. Wesentlich komplizierter ist die Ermittelung der Kohlenstoffbindung. Hier führt im allgemeinen ein systematischer Abbau durch Oxydation und die Überführung in Körper von bekanntem Bau zum Ziel. Gewisse Reaktionen können diesen Weg sehr abkürzen. Eine Äthylenbindung kann z. B. durch ihre Empfindlichkeit gegen verdünnte Permanganatlösung, ihre Aufnahmefähigkeit für Brom oder manchmal durch die Eigentümlichkeit, $NaHSO_3$ anzulagern, erkannt werden, die Atomgruppierung $COCH_2$ durch Kondensation mit Aldehyden oder Ameisensäureester, die Gruppe $COCH_3$ durch Oxydation mit alkalischer Bromlösung (Bildung von Bromoform) oder durch die Jodoformreaktion.

Daß auch physikalische Untersuchungsmethoden zur Ermittelung der Konstitution einer Substanz herangezogen werden, braucht nicht besonders betont zu werden. Man kann mit ihrer Hilfe feststellen, ob die fragliche Substanz eine oder mehrere Doppelbindungen enthält, ob eine Allyl- oder Propenylgruppe, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt. Immerhin tut man gut, in zweifelhaften Fällen den chemischen Untersuchungsmethoden größeres Vertrauen als den physikalischen zu schenken.

In dem Maße, wie die Erkenntnis von der Zusammensetzung der natürlichen Riechstoffe wuchs, mehrten sich auch die Versuche, synthetisch zu ihnen

zu gelangen, und naturgemäß beschäftigte man sich überwiegend mit den aus Naturprodukten isolierten Verbindungen und bestrebte sich, diese bequemer und billiger künstlich zu erhalten. Es läßt sich nicht leugnen, daß die bisher erzielten Erfolge gering sind, besonders wenn man berücksichtigt, daß Riechstoffe im Vergleich mit den Teerfarbstoffen relativ einfachen Bau besitzen. Die Glieder des Terpengebietes sind der Synthese fast ausnahmslos nicht zugänglich. Wirkliche Erfolge hat nur die Chemie der aromatischen Verbindungen aufzuweisen, die besonders die Methoden zur Darstellung von Aldehyden in letzter Zeit ausgearbeitet hat. Zu einer zielbewußten Synthese fehlt so ziemlich alles. Zu Versuchen, den Geruchscharakter durch Einführung bestimmter Gruppen willkürlich zu beeinflussen, sind erst die ersten Anfänge gemacht worden. In zahlreichen Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, gewisse in enormen Mengen und deshalb billig zugängliche Naturprodukte durch geeignete chemische Verfahren in Aromatica überzuführen (Vanillin, Piperonal, Jonon, Terpineol usw.). Einzelne künstliche Riechstoffe, z. B. Moschus, sind Produkte des Zufalls, andere, z. B. Vanillin und Jonon, das Ergebnis rastloser Arbeit durch systematischen Ab- und Aufbau. Die Untersuchung der Riechstoffe, ihre Erforschung und Synthese, hat die meisten Erfolge in Deutschland zu verzeichnen, weil sie hier nicht von Empirie, sondern von streng wissenschaftlichen Prinzipien geleitet wird. Nicht mit Unrecht sehen die Franzosen in dem erfolgreichen Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Technik in Deutschland eine folgenschwere Bedrohung ihrer eigenen Industrie[1]).

Da die synthetischen Verfahren stets zu Substanzen mit bestimmten charakteristischen Gruppen führen, zu Alkoholen, Aldehyden usw., so sollen sie im einzelnen im speziellen Teile dieses Kapitels besprochen werden. Vorausschicken will ich nur die Behandlung einiger Reagenzien und Reaktionen, die mir für die moderne Chemie der Riechstoffe eine hervorragende Bedeutung zu haben scheinen.

In Anbetracht der Tatsache, daß zahlreiche Aromatica eine Methylgruppe enthalten, müssen die Alkylierungsmethoden hervorgehoben werden. F. Ullmann und P. Wener[2]) wiesen auf die große Bequemlichkeit hin, die dem Dimethylsulfat für die Methylierung von Aminen und besonders hydroxylhaltigen Körpern zukommt. Die Anwendung ist äußerst bequem, weil man die Komponenten auf hohe Temperaturen ohne Anwendung von Autoklaven erhitzen kann. Der Siedepunkt des Esters liegt bei 188°. Die Methylierung von Phenolen gestaltet sich sehr einfach. Man schüttelt sie in alkalischer Lösung mit dem Reagens genau so, wie man die Benzoylgruppe nach Schatten-Baumann in Phenole einführt. Die Reaktion ist dann in wenigen Minuten unter beträchtlicher Wärmeentwickelung beendigt. Auch die Esterifizierung von Carbonsäuren verläuft ebenso schnell und glatt. Bei der Berechnung der anzuwendenden Mengen muß berücksichtigt werden, daß nur die eine Methylgruppe in das Hydroxyl eintritt, die andere dagegen als methylschwefelsaures Alkali abgespalten

[1]) Gerber, Mon. scient. [4] 11, 705; Haller, Bull. de la Soc. d'encouragement 1897, Januar- und Märzheft. — [2]) Ber. 33, 2476; Ann. 327, 104.

wird. Weniger wichtig ist der analog zu handhabende Schwefelsäurediäthylester, weil das Äthyl für Riechstoffe nur untergeordnete Bedeutung hat. Ein besonderer Vorzug des Dimethylsulfats vor dem Jodmethyl liegt in seiner Billigkeit, ein nicht zu unterschätzender Nachteil in seiner Giftigkeit; diese ist wahrhaft erschreckend. Die Verbindung wirkt auf die Atmungsorgane korrodierend ein und kann zu tödlichen Lungenentzündungen führen. Da sie nahezu geruchlos ist, so ist die Gefahr um so größer. Auch die lokale Einwirkung ruft ausgedehnte Entzündungen und Schwellungen hervor, deren Wirkung sich dem gesamten Organismus mitteilen kann.

Die Herstellung des Dimethyl- bzw. Diäthylsulfats erfolgt nach zwei patentierten Verfahren[1]). Man läßt Schwefelsäureanhydrid unter völligem Ausschluß hydratischer Schwefelsäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur auf Methyl- bzw. Äthylalkohol einwirken und destilliert die so erhaltenen wasser- und alkoholfreien Schwefelsäuren im Vakuum. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Vielleicht eignet sich auch der p-Toluolsulfosäureäthylester für die Alkylierung von Phenolen. Die Höchster Farbwerke[2]) machten die auffallende Beobachtung, daß er bei der Behandlung mit Anilin nicht p-Toluolsulfanilid, sondern p-toluolsulfosaures Äthylanilin liefert.

Während man mit den Schwefelsäureestern nur den am Sauerstoff oder Stickstoff haftenden Wasserstoff durch Alkyle ersetzen kann, erlaubt eine von Nef[3]) beschriebene Reaktion, die Methylgruppe in Ketonen mit Methylen zu beschweren. Erhitzt man z. B. Acetophenon mit $1^1/_4$ Mol. Jodmethyl und $3^3/_4$ Mol. gepulvertem Kalihydrat 6 bis 10 Stunden auf 100°, so erhält man überwiegend Äthylphenylketon, bei nochmaliger Alkylierung Isopropylphenylketon und bei der dritten Wiederholung des Verfahrens tertiäres Butylphenylketon. In das Aceton können auf analoge Weise nicht weniger als fünf Alkyle eingeführt werden, so daß man die Reihe folgender Ketone erhält: CH_3–CO–CH_2CH_3, CH_3–CO–$CH(CH_3)_2$; CH_3CH_2CO–CH_2CH_3, $(CH_3)_2$CH–CO–CH_2CH_3, $(CH_3)_2$CH–CO–$CH(CH_3)_2$; $(CH_3)_3$C–CO–$CH(CH_3)_2$. Das Verfahren ist, soweit mir bekannt, noch nicht auf die Ketone des Terpengebietes angewandt worden, dürfte hier aber zu interessanten Substanzen führen.

Gleich der Alkylierung muß die Esterifizierung oft benutzt werden. A. Béhal[4]) stellt Ameisensäureester durch Einwirkung gemischter Säureanhydride auf Alkohole dar. Erstere erhält man, wenn man molekulare Mengen wasserfreier Ameisensäure und Essigsäureanhydrid (Propionsäure-, Isovaleriansäureanhydrid) bei höchstens 50° mischt, die freie Essigsäure durch Petroläther ausschüttelt und das Ameisensäure-essigsäureanhydrid im luftverdünnten Raume destilliert. Siedepunkt 29° bei 18 mm Bé., bei gewöhnlichem Luftdruck 105° bis 120°[5]). Bei dem Zusammenbringen des Anhydrids mit einem Alkohol wird die kohlenstoffreichere Gruppe abgespalten. Auch die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid unter Zuhilfenahme von wenig konzentrierter Schwefelsäure beruht möglicher-

[1]) D. R.-P. Nr. 113239 vom 8. März 1899, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; D. R.-P. Nr. 133542 vom 28. April 1901, E. Merck, Darmstadt. — [2]) D. R.-P. Nr. 112177 vom 1. August 1899. — [3]) Ann. 310, 316. — [4]) D. R.-P. Nr. 113165. — [5]) Vgl. Compt. rend. 128, 1466.

weise auf der intermediären Bildung eines gemischten Anhydrids der Essig- und Schwefelsäure [1]), das stetig regeneriert wird. Wie Benzoylierung und Methylierung läßt sich auch die Acetylierung in alkalischer Lösung ausführen. Man schüttelt das Phenol mit der berechneten Menge n-Kalilauge und etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid und gewinnt so den Ester in quantitativer Ausbeute [2]).

Von allergrößtem Interesse für die Chemie der Riechstoffe sind die von Viktor Grignard [3]) in zahlreichen Arbeiten beschriebenen magnesiumorganischen Verbindungen und ihre Reaktionen. Diese Substanzen sind wegen ihrer praktischen Anwendbarkeit und leichten Handhabung von ungleich größerem Werte als die Zinkalkyle. Behandelt man ein Alkyljodid oder -bromid, einen bromierten Kohlenwasserstoff usw. mit Magnesiumspänen in eitel-ätherischer Lösung, so bildet sich unter starker Wärmeentwickelung ein Additionsprodukt ($CH_3J + Mg = CH_3–Mg–J$), das Äther chemisch gebunden enthält. Ohne ihn bleibt die Reaktion aus. Um sie einzuleiten, ist manchmal ein Zusatz von etwas Jod erforderlich. Es ist erstaunlich, mit welcher Leichtigkeit hier das sonst so fest haftende Halogen des Benzolkerns herausgenommen wird. Die Alkylmagnesiumhalogenide haben eine eminente Reaktionsfähigkeit. Mit Aldehyden oder Ameisensäureestern liefern sie Doppelverbindungen, die durch Behandlung mit Wasser sekundäre Alkohole abspalten; aus Ketonen oder Estern (außer denen der Ameisensäure) gewinnt man tertiäre Alkohole, aus Trioxymethylen primäre Alkohole. Vielfach erhält man bei der Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Ketone infolge Anhydrisierung der gebildeten Alkohole Kohlenwasserstoffe. Kohlensäure führt die Alkylmagnesiumhalogenide in Säuren über (Darstellung von Benzoesäure aus Brombenzol, von Phenylessigsäure aus Benzylchlorid, von Camphocarbonsäure aus Bromcampher). Alle diese Reaktionen sind auf zahlreiche Glieder des Terpengebietes (Citral, Citronellal, Campher, Pulegon, Menthon, Methylheptenon usw.) angewandt worden.

Die Oxydationsverfahren, welche gleiche Wichtigkeit für Konstitutionsbestimmungen wie für den Aufbau von Riechstoffen, zumal von Aldehyden besitzen, sind mit größter Sorgfalt ausgearbeitet worden und geben jetzt oft theoretische Ausbeuten. Daß man den Versuch gemacht hat, Oxydationen durch Elektrolyse und durch Ozon [4]) durchzuführen, sei nur nebenbei erwähnt. Als klassisches Beispiel für die Mannigfaltigkeit der Oxydationsmittel und ihre verschiedene Wirkung sei ausgeführt, wie J. Bougault [5]) das Anethol, $CH_3–O–C_6H_4–CH=CH–CH_3$, oxydiert. Es liefert bei der Behandlung mit Jod und Quecksilberoxyd in wasserhaltigem Äther glatt p-Methoxyhydratropaaldehyd, $CH_3–$

---

[1]) Johannes Thiele und Ernst Winter, Ann. 311, 341; Skraup, Mon. f. Chem. 19, 458. Bekanntlich hat Thiele mit diesem Reagens Chinon glatt in Triacetyloxyhydrochinon übergeführt. Bei diesem Prozeß findet gleichzeitig eine intermolekulare Reduktion und Oxydation statt. — [2]) G. Pschorr und C. Sumulearm, Ber. 32, 3405. — [3]) Annales de l'Université de Lyon 1901, 1—116. — [4]) D. R.-P. Nr. 108 376 vom 20. August 1897; elektrolytische Darstellung von Ozon, A. Berley, Courbevoie bei Paris. — [5]) Compt. rend. 132, 782; Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 25, 446.

$O-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CHO}$, der durch Silberoxyd zu der p-Methoxyhydratropaſäure, $CH_3-O-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CO_2H}$, oxydiert wird. Dieſe gibt mit Chromſäuremiſchung p-Methoxyacetophenon, $CH_3-O-C_6H_4-CO-CH_3$, letzteres mit alkaliſcher Permanganatlöſung p-Methoxyphenylglyoxylſäure, $CH_3-O-C_6H_4-CO-CO_2H$, und dieſe ſchließlich mit ſaurer Permanganatlöſung Anisſäure, $CH_3-O-C_6H_4-CO_2H$. In geeigneten Fällen iſt es zweckmäßig, Oxydationen mit Permanganat in Aceton auszuführen (Fr. Sachs).

Häufig ſteht man bei Arbeiten mit Riechſtoffen vor der Aufgabe, Umlagerungen vornehmen zu müſſen. Dieſe können durch alkaliſche oder ſaure Agenzien erfolgen. Als Beiſpiel für den erſten Fall dient die Umlagerung von Eugenol zu Iſoeugenol, von Safrol zu Iſoſafrol, die der Oxydation zu den entſprechenden Aldehyden Vanillin und Piperonal vorangehen muß. Es findet die Verſchiebung einer Doppelbindung ſtatt: $-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow -CH=CH-CH_3$. Als Beiſpiel für den zweiten Fall ſei auf die Umlagerung der Citralderivate hingewieſen, die aus offenen Ketten ringförmige Gebilde ſchweißt und die Umformung des ſchwach riechenden ψ-Jonons in das nach Veilchen duftende Jonon ermöglicht.

Als Kondenſationsmittel hat Knövenagel mit Erfolg primäre und ſekundäre Baſen (Diäthylamin, Piperidin u. a. m.) angewandt. Zur Abſpaltung und Bindung von Salzſäure empfiehlt ſich der Gebrauch tertiärer Baſen (Pyridin, Chinolin).

Vielleicht iſt der Formaldehyd berufen, eine Rolle in der Syntheſe von Riechſtoffen zu ſpielen. Man kann ihn als Carbinolreſt, $-CH_2-OH$, in Phenole[1]) einführen und hat ihn bereits zur künſtlichen Herſtellung gewiſſer Aromata (Methylenäther des Phenylglykols) benutzt.

Sehr wichtig wäre es, die an ſich wenig brauchbaren Terpene mehr als bisher für den Aufbau wohlriechender Subſtanzen auszunützen.

Spezieller Teil.

Die **Kohlenwaſſerſtoffe** haben als Riechſtoffe keine erhebliche Bedeutung. Sie werden durch fraktionierte Deſtillation leicht rein erhalten und können eventuell durch Behandlung mit metalliſchem Natrium von Spuren ſauerſtoffhaltiger Körper befreit werden. Ungemein weit verbreitet bilden ſie oft den Hauptbeſtandteil der ätheriſchen Öle und ſeien deshalb mit ihren phyſikaliſchen Konſtanten hier angeführt.

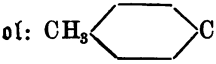
Aliphatiſche Kohlenwaſſerſtoffe:

Myrcen: $C_{10}H_{16}$; Siedepunkt $= 167^0$; $d_{15} = 0{,}8023$; $n_D = 1{,}4673$.

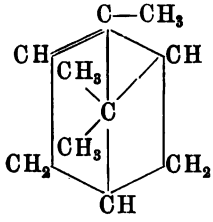
[1]) Ausgangsmaterial für Aldehyde!

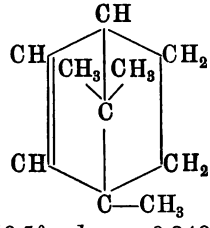
Aromatische Kohlenwasserstoffe:

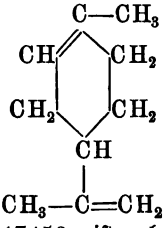
Styrol: $C_6H_5-CH=CH_2$; Siedepunkt 760 = 140°; d_{20} = 0,9074; n_D = 1,54344.

Cymol:  $CH(CH_3)_2$; Siedepunkt 763 = 173,5° — 174,5°; d_{15} = 0,8595; n_D = 1,48456.

Alicyklische Kohlenwasserstoffe:

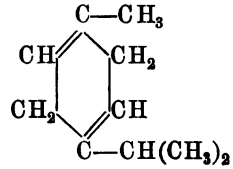
Pinen: $C_{10}H_{16}$;  ; Siedepunkt 760 = 155° bis 156°; d_{20} = 0,858; n_D = 1,4655.

Campher: $C_{10}H_{16}$;  ; Schmelzpunkt 51° bis 52°; Siedepunkt = 158,5° bis 159,5°; d_{54} = 0,84224; n_D (54°) = 1,45564.

Limonen: $C_{10}H_{16}$;  ; Siedepunkt 760° = 175° bis 176°; d_{20} = 0,846; n_D = 1,47459; ist neben Sylvestren und Caryophyllen das einzige Terpen, das ausgesprochenen Riechstoffcharakter hat. Es kommt reichlich im Pomeranzenschalenöl, im Citronen-, Bergamott-, Mandarinen-, italienischen Limettöl, im Neroli- und Petitgrainöl, im Kümmel-, Dill- und Edeltannenöl vor und wird zweckmäßig aus Pomeranzenschalen- oder Kümmelöl durch fraktionierte Destillation isoliert. Sein Geruch ist angenehm citronenartig. Zur Identifizierung dient das bei 104,5° schmelzende Tetrabromid, das auf Zusatz von Brom zu der abgekühlten eisessigsauren Lösung des Kohlenwasserstoffs ausfällt und aus Essigäther umkristallisiert wird.

Dipenten: inaktives Limonen; $C_{10}H_{16}$; Siedepunkt 760 = 175° bis 176°; d_{20} = 0,844; n_D (20°) = 1,47194.

Sylvestren: $C_{10}H_{16}$; Siedepunkt 760 = 176° bis 177°; d_{20} = 0,848; n_D = 1,47573; riecht angenehm citronenähnlich; wird durch konzentrierte Schwefelsäure in Essiganhydridlösung intensiv blau gefärbt.

Terpinen: $C_{10}H_{16}$;  ; Siedepunkt = 178° bis 180°; $d = 0{,}847$; $n_D = 1{,}48458$.

Phellandren: $C_{10}H_{16}$; Siedepunkt 760 = 171° bis 172°; $d_{10} = 0{,}8558$; $n_D = 1{,}484$.

Cadinen: $C_{15}H_{24}$; Siedepunkt = 274° bis 275°; $d_{20} = 0{,}918$; $n_D = 1{,}50647$.

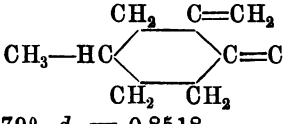
Caryophyllen: $C_{15}H_{24}$; Siedepunkt = 258° bis 260°; $d_{15} = 0{,}9085$; $n_D = 1{,}500\,94$.

Zersetzungspunkt des Nitrosochlorids 161° bis 163°; Schmelzpunkt des zur Identifizierung geeigneten Caryophyllenalkohols 94° bis 96°.

Aus synthetischem Methylheptenon erhält man durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl:

Dimethyl-2,6-heptadien-4,6: $(CH_3)_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C{<}^{CH_3}_{CH_2}$; Siedepunkt 755 = 143° bis 145°; $d_4^{10} = 0{,}7648$. Aus Citral analog:

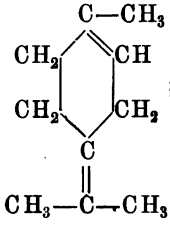
Dimethyl-2,6-nonatrien-2,6,8: $(CH_3)_2{-}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{<}^{CH_3}_{CH}{>}CH{=}CH_2$; Siedepunkt 750 = 195° bis 197°; $d_0 = 0{,}8215$; hat angenehmen Citronengeruch. Aus Pulegon schließlich:

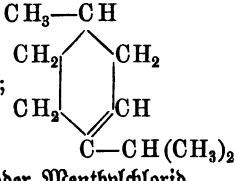
Methen-3-terpen-4,8:  ;

Siedepunkt 744 = 177° bis 179°; $d_0 = 0{,}8518$.

Künstlich hergestellt wurden ferner:

Fenchen: $C_{10}H_{16}$; Siedepunkt 765 = 154° bis 156°; aus Fenchylchlorid.

Terpinolen: $C_{10}H_{16}$;  ; Siedepunkt 760 = 183° bis 185°; aus Terpineol.

Menthen: $C_{10}H_{16}$;  ; Siedepunkt 760 = 167° bis 168°; aus Menthol oder Menthylchlorid.

Durch die Grignardsche Reaktion sind zahlreiche Styrolderivate bekannt geworden, die im allgemeinen keine ausgeprägte Riechstoffnatur zeigen. Erwähnt sei das 1-Phenyl-3-methyl-pentadien-1,3[1]); $C_6H_5{=}CH{=}CH{-}C{<}^{CH_3}_{CH{-}CH_3}$ aus Jodäthyl und Benzylidenaceton. „Es ist ein farbloses, lichtbrechendes Öl von angenehmem, terpineolartigem Geruch, der aber nur in starker Verdünnung hervortritt. In konzentriertem Zustande riecht es mehr esterartig." Siedepunkt 21 = 132° bis 133°; $d_4^{23} = 0{,}9523$.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung riechen meist stark und angenehm.

p-Tolylacetylen[2]): $CH_3{-}C_6H_4{-}C{\equiv}CH$; Schmelzpunkt = 23°; Siedepunkt 168° bis 170°; $d_{18} = 0{,}912$; riecht aromatisch nach Anis und Fenchel.

p-Äthylphenylacetylen[3]): $C_2H_5{-}C_6H_4{-}C{\equiv}CH$; Siedepunkt 10 = 110°; $d_{18} = 0{,}9086$; durch Behandlung von p-Äthyl-$\alpha\beta$-dichlorstyrol mit Natrium in ätherischer Lösung gewonnen, riecht stark nach Anis.

p-Isopropylphenylacetylen[3]): $(CH_3)_2{-}CH{-}C_6H_4{-}C{\equiv}CH$; Siedepunkt 10 = 110° bis 120°; $d_{17} = 0{,}9124$ und

s-Trimethylphenylacetylen[3]): $(CH_3)_3{-}C_6H_2{-}C{\equiv}CH$; Siedepunkt 20 = 168° bis 175°; $d_{17} = 0{,}8731$; riecht ätherisch.

p-Äthylphenylchloracetylen[3]): $C_2H_5{-}C_6H_4{-}C{\equiv}CCl$; Siedepunkt 35 = 160° bis 170°; $d_{17} = 1{,}0871$; riecht intensiv nach Apfelsinen.

Die **Alkohole** gehören zu den wichtigsten Riechstoffen des Pflanzenreiches. Ihre Isolierung und Synthese muß deshalb eingehend besprochen werden. Folgende Alkohole kommen als Aromatica in Betracht:

Aliphatische Alkohole:

Methylheptenol: $C_8H_{16}O$; Siedepunkt 760 = 174° bis 176°; $d_{20} = 0{,}8545$; $n_D^{20} = 1{,}4505$.

Nonylalkohol: $C_9H_{20}O$.

Dimethylheptenol: $C_9H_{18}O$; $(CH_3)_2{-}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{<}^{CH_3}_{OH}{}^{CH_3}$; Siedepunkt 14 = 85° bis 86°.

Methylheptylencarbinol: $C_9H_{18}O$; Siedepunkt 760 = 185° bis 187°; $d_{21} = 0{,}848$; $n_D^{21°} = 1{,}4458$; riecht wie Linalool.

Dimethyl-1,6-ol-4-heptadien-1,5: $C_9H_{17}O$;

$CH_2{=}C{<}^{CH_3}_{CH_2{-}CH{-}CH_2{-}C{<}^{CH_2}_{CH_3}}$ (OH an CH); Siedepunkt = 178° bis 179°; riecht rosenartig.

[1]) August Klages, Ber. 35, 2652. — [2]) Franz Kunckell u. F. Lotsch, Ber. 33, 2656. — [3]) Franz Kunckell u. R. Koritzky, Ber. 33, 3261 ff.

Linalool: Dimethyl-2,6-octadien-2,7-ol-6; $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–C(OH)(CH_3)–CH=CH_2; Siedepunkt 760 = 194° bis 198°; d_{20} = 0,8679; n_D^{20} = 1,4671; riecht linaloolartig, maiblumenartig.

Geraniol: Dimethyl-2,6-octadien-2,6-ol-8; $C_{10}H_{18}O$; $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–C(CH_3)=CH–CH_2–OH; Siedepunkt 760 = 226° bis 227°; d_{15} = 0,8829; n_D^{15} = 1,4773; riecht rosenartig.

Citronellol: Dimethyl-2,6-octadien-2-ol-8; $C_{10}H_{20}O$; $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–OH; Siedepunkt 10 = 108° bis 109°; $d_{17,5}$ = 0,8565; $n_D^{17,5}$ = 1,45789 (*l*) und 1,45659 (*d*); riecht rosenartig.

Menthonylalkohol: Menthocitronellol; $C_{10}H_{20}O$; $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–OH; Siedepunkt 7 = 95° bis 105°; d_{20} = 0,8315; n_D = 1,44709; riecht rosenartig.

Nerol: $C_{10}H_{18}O$; Siedepunkt = 225° bis 227°; d_{15} = 0,880; riecht frischer und rosenartiger als Geraniol.

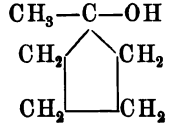
Dimethylheptylcarbinol: $(CH_3)_2$–C(OH)–C_7H_{15}; Siedepunkt 135 = 96° bis 98°; riecht angenehm linalonartig.

Homolinalool: Dimethyl-2,6-nonadien-2,8-ol-6; $C_{11}H_{20}O$; Siedepunkt 14 = 102° bis 104°; d_{20} = 0,8618; riecht ähnlich dem Linalool.

Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8: $C_{11}H_{24}O$; $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH(OH)–CH_2–CH(C_2H_5)–OH; Siedepunkt 8 = 113° bis 116°; d_0 = 0,8740; riecht angenehm citronenartig.

Lemonol (Barbier und Bouveault) ist identisch mit Geraniol. Reuniol (Naschold) mit Citronellol, Rhodinol (Barbier und Bouveault) mit Citronellol, (Erdmann und Huth) mit Geraniol. Rhodinol (Eckart), das Rhodinol und Reuniol des Handels sind Gemische von Geraniol und Citronellol. Auch die Einheitlichkeit des Roseols (Markownikow und Reformatzky) ist noch nicht bewiesen.

Alicyklische Alkohole:

Methyl-1-cyklopentanol: $C_6H_{12}O$;  ; Siedepunkt

738 = 135°; $d_4^{23,5} = 0{,}9044$; $n^{23.5} = 1{,}4429$; hat erfrischenden, ziemlich angenehmen Pilzgeruch.

Methyl-1-cyklohexanol: $C_4H_{14}O$; $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$; Siedepunkt = 156° bis 158°; $d_4^{26} = 0{,}9194$; $n_D^{26} = 1{,}4558$; hat angenehmen, erfrischend aromatischen Geruch.

Methyl-1-cyklohexanol-5: $C_7H_{14}O$; $CH_3-CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH\end{matrix}>\begin{matrix}CH_2\\OH\end{matrix}$; Siedepunkt 760 = 174° bis 175°; $d_{16} = 0{,}91905$; $n_D = 1{,}4579$; Geruch und Geschmack erinnern an Menthol.

Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3: $C_8H_{16}O$;

$CH_2<\begin{matrix}CH_3\\|\\CH-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$; Siedepunkt 16 = 67° bis 68°; $d_4^{23} = 0{,}8983$; $n_D^{23} = 1{,}4523$; Geruch aromatisch, angenehm erfrischend.

Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5; $C_8H_{16}O$;

$CH_3-CH<\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\\CH_2-CH<\begin{matrix}\\OH\end{matrix}\end{matrix}$; Siedepunkt 760 = 187° bis 187,5°; $d_4^{21} = 0{,}9109$; $n_D^{21} = 1{,}4540$; Geruch angenehm, erinnert an Menthol.

Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol-3: $C_9H_{18}O$:

$CH_2<\begin{matrix}CH_3\\|\\CH-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_2H_5\\OH\end{matrix}$; Siedepunkt 16° = 80° bis 81°; $d_4^{26} = 0{,}8995$; $n_D^{26} = 1{,}4545$; Geruch erfrischend aromatisch.

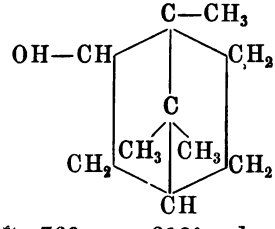
Trimethyl-1,2,4-cyklohexanol-3: $C_9H_{18}O$;

$\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}>\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH-OH\end{matrix}\\CH-CH<\begin{matrix}\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$; Siedepunkt 747 = 193° bis 195°; $d_4^{17} = 0{,}9119$; riecht mentholartig.

Methylisopropylidencyklohexenol: $C_{10}H_{16}O$;

$(CH_3)_2-C=C<\begin{matrix}\\OH\end{matrix}>\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH-CH\end{matrix}>C-CH_3$; Siedepunkt 12 = 96° bis 97°; $d = 0{,}94612$; $n_D^{16} = 1{,}397$.

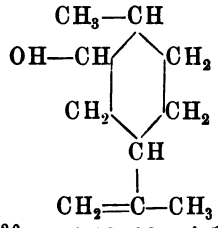
Borneol: $C_{10}H_{18}O$;

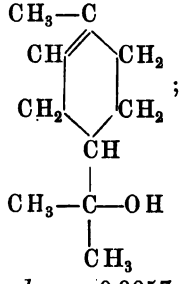


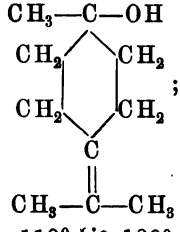
; Schmelzpunkt = 203° bis 204°; Siedepunkt 760 = 212°; d = 1,011 bis 1,02;

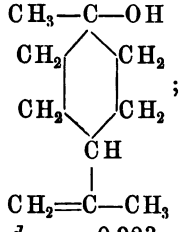
$(\alpha)_D = +37{,}63$ und $-37{,}77$; Geruch dem Campher ähnlich, an Ambra erinnernd.

Isoborneol: $C_{10}H_{18}O$; Schmelzpunkt 212°.

Dihydrocarveol: $C_{10}H_{18}O$;  ; Siedepunkt 760 = 224° bis 225°; $d_{20} = 0{,}927$; $n_D^{20} = 1{,}48168$; riecht nach Flieder.

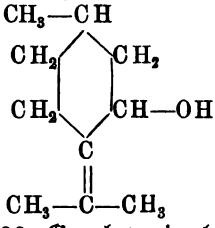
Terpineol, Terpilenol: Δ^1Terpen-8-ol;  ; Schmelzpunkt = 35°; Siedepunkt 769 = 218°; $d_{20} = 0{,}9057$; $n_D^{20} = 1{,}48084$; hat charakteristischen, entfernt fliederartigen Geruch.

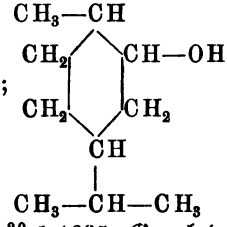
Terpineol, Terpenol: $\Delta^{4,8}$ Terpen-1-ol;  ; Schmelzpunkt = 69° bis 70°; Siedepunkt 17 = 110° bis 120°; hat angenehmen Fliedergeruch.

Terpineol: $\Delta^{5,9}$ Terpen-1-ol;  ; Schmelzpunkt = 32°; Siedepunkt 752 = 209° bis 210°; $d_{15} = 0{,}923$; $n_D^{20} = 1{,}4747$; Geruch ähnlich dem des Terpineols vom Schmelzpunkt 35°.

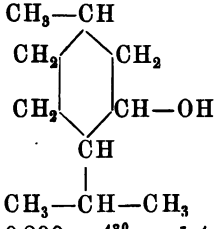
Cyklogeraniol: $C_{20}H_{18}O$; Siedepunkt 12 = 95° bis 100°; $d_{20} =$ 0,935 bis 0,995; $n_D =$ etwa 1,48.

Fencholenalkohol: $C_{10}H_{18}O$; Siedepunkt 17 = 96°; d_{20} = 0,898; n_D^{20} = 1,4739; Geruch fliederartig.

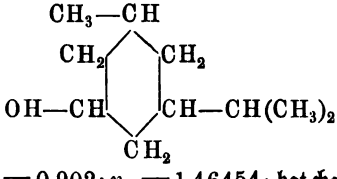
Pulegol: $C_{10}H_{18}O$;  ; Siedepunkt 760 = 215°; d_{20} = 0,912; n_D^{20} = 1,4792; Geruch terpineolartig.

Tetrahydrocarveol, Carvomenthol: $C_{10}H_{20}O$;  ; Siedepunkt 760 = 218° bis 220°; d_{20} = 0,9014; n_D^{20} 1,4685; Geruch dem des Terpineols ungemein ähnlich.

Menthol: Methyl-isopropyl-4-cyklohexanol-3; $C_{10}H_{20}O$;

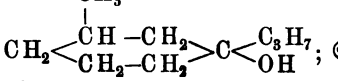
 ; Schmelzpunkt 42°; Siedepunkt 760 = 212°; d_4^{20} = 0,890; n_C^{480} = 1,4479; hat starken Pfefferminzgeruch.

s-Menthol: Cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenol-5; $C_{10}H_{20}O$;

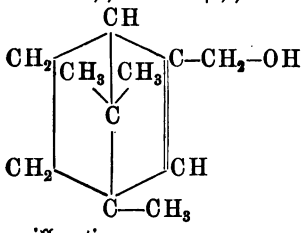
 ; Siedepunkt 760 = 226° bis 227°; $d_4^{18,6}$ = 0,902; n_D = 1,46454; hat charakteristischen, an Menthol erinnernden Geruch.

Thujamenthol: $C_{10}H_{20}O$; Siedepunkt 760 = 211° bis 213°; d_{22} = 0,895; n_D^{22} = 1,45345; riecht wie Terpineol.

Methyl-1-n-propyl-3-cyklohexanol-3: $C_{10}H_{20}O$;

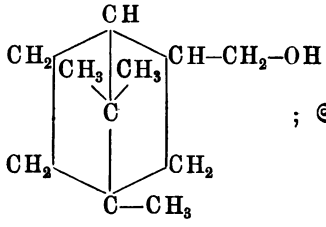
 ; Siedepunkt = 198° bis 208°; d_4^{24} = 0,8903; n_D^{24} = 1,4566; Geruch aromatisch, angenehm erfrischend.

Dehydrocamphylcarbinol: $C_{11}H_{18}O$;



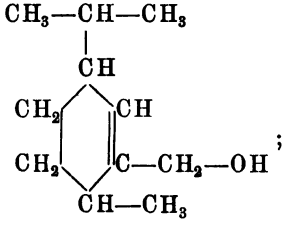
; Siedepunkt 19 = 128° bis 129°; Geruch vanilleartig.

Camphylcarbinol: $C_{11}H_{20}O$;



; Schmelzpunkt = 62° bis 64°.

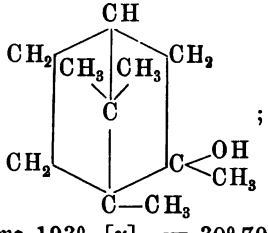
Dehydromenthylcarbinol: $C_{11}H_{20}O$;



; Siedepunkt 18 = 98° bis 101°; Anisgeruch.

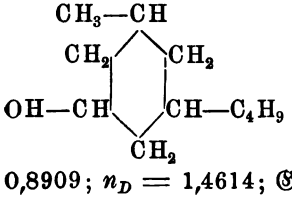
Methylfenchylalkohol: $C_{11}H_{20}O$; Schmelzpunkt = 51° bis 52°; Siedepunkt = 208 bis 209°; Geruch angenehm erfrischend, aromatisch.

Methylborneol: $C_{11}H_{20}O$;



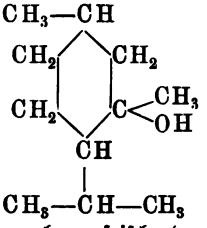
; Schmelzpunkt = 154° bis 156°; Siedepunkt = etwa 193°; $[\alpha]_D$ = 30° 79′; Geruch aromatisch, angenehm erfrischend.

Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexanol-5: $C_{11}H_{20}O$;



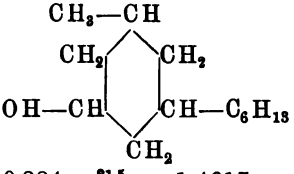
; Siedepunkt 20 = 127° bis 129°; $d_{21,5}$ = 0,8909; n_D = 1,4614; Geruch angenehm aromatisch.

Methylmenthol: Dimethyl-1,3-isopropyl-4-cyklohexanol-3; $C_{11}H_{22}O$;



; Siedepunkt 20 = 100°; d_4^{25} 0,8952; Geruch angenehm erfrischend.

Methyl-1-hexyl-3-cyklohexanol-5: $C_{13}H_{24}O$;

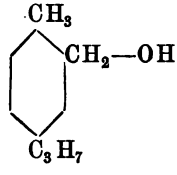


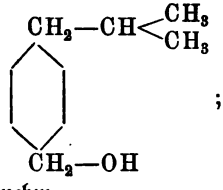
; Siedepunkt 20 = 147° bis 149°; $d_{21,5}$ = 0,884; $n_D^{21,5}$ = 1,4617.

Cyklolinalool: C_8H_{16}=CH–CH_2–OH; Siedepunkt 15 = 91° bis 92°; d = 0,888; Geruch angenehm, an Rosen erinnernd.

Das Terpineol des Handels ist ein Gemisch verschiedener Alkohole, unter denen die von den Schmelzpunkten 35°, 32° und 69° bis 70° nachgewiesen sind.

Aromatische Alkohole:

Methylpropylbenzylalkohol:  ; Siedepunkt 10 = 128°; riecht bittermandelölartig.

p-Isobutylbenzylalkohol:  ; Siedepunkt 20 = 140°; d_{21} = 0,9282; riecht angenehm.

Zimtalkohol: C_6H_5–CH=CH–CH_2–OH; Schmelzpunkt = 33°; Siedepunkt = 250°; riecht nach Hyacinthen.

Benzylalkohol: C_6H_5–CH_2–OH; Siedepunkt 760 = 204,7°; d_{15} = 1,0507.

Phenyläthylalkohol: C_6H_5–CH_2–CH_2–OH; Siedepunkt = 218,5° bis 219°; d_{15} = 1,024.

Phenylpropylalkohol: C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–OH; Siedepunkt = 234° bis 235°; d_{18} = 1,008.

Der Geruch der drei letztgenannten Alkohole, die in Naturprodukten vorkommen, ist so schwach, daß sie für Riechzwecke wertlos sind.

Die Hydroxylgruppe kann durch Esterifizierung nachgewiesen werden, durch Phenylisocyanat, das die Alkohole in Phenylurethane überführt, und durch Diphenylcarbaminchlorid, das — zuerst von Erdmann und Huth[1]) angewandt — beim Erhitzen mit Alkoholen unter Zusatz von Pyridin charakteristische Diphenylurethane liefert. Die Benzoesäureester, leicht mit Hilfe von Benzoylchlorid darstellbar, sind in vereinzelten Fällen zur Identifizierung von Alkoholen geeignet, und schließlich wurden in jüngster Zeit die magnesiumorganischen Verbindungen zur Erkennung des Hydroxyls in Alkoholen, Säuren, Phenolen und Oximen empfohlen [2]). Magnesiumjodmethyl reagiert z. B. mit einem Alkohol R–OH unter Bildung von Methan und MgJ–OR. Dieses Produkt scheidet sich oft kristallinisch aus. Die Brauchbarkeit des Reagens scheint mir aber in Anbetracht seiner kolossalen Reaktionsfähigkeit noch nicht genügend bewiesen zu sein.

Der Reindarstellung eines Alkohols aus einem Naturprodukt muß fast immer eine sorgfältige Fraktionierung vorausgehen.

1. Am einfachsten gestaltet sich die Isolierung eines einzelnen Alkohols aus einem ätherischen Öle, wenn er mit chemisch indifferenten Begleitern gemischt vorliegt. Als Beispiel diene die Gewinnung des Linalools aus der Canangaessenz [3]). Die Fraktion 170° bis 210° des vorher verseiften Öles wird in ätherischer Lösung mit Natriumdraht behandelt, um das Linalool zu binden. Durch Vakuumdestillation werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Aus dem zurückbleibenden Linalolnatrium wird der Alkohol durch Destillation mit Wasserdampf freigemacht.

2. Man stellt schwer flüchtige Ester der Alkohole dar. Beispiel: Isolierung des Menthols. Die betreffende Fraktion wird mit Benzoesäureanhydrid oder Stearinsäure erhitzt. Die bei 54,5° bzw. 39° schmelzenden Ester des Menthols sind mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig, während die Beimengungen leicht übergehen.

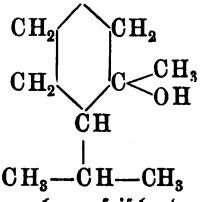
3. Gemische von Alkoholen mit Terpenen und Campherarten werden mit Natrium und einem Säurechlorid (Butyryl-Valeryl-Benzoylchlorid) oder auch mit Benzylchlorid behandelt [4]). Man erhält Ester, die durch Fraktionierung oder Destillation mit Dampf isoliert und durch alkoholische Kalilauge wieder verseift werden.

4. Estersäuren der Alkohole sind im Gegensatz zu den begleitenden Ölbestandteilen in Alkali löslich [5]). Auf dieser Eigenschaft beruht ein Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit. Es vermeidet die Benutzung starker Säuren und hoher Temperaturen, so daß Umlagerungen mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Das Anhydrid einer zweibasischen Säure (Phthalsäure, Bernsteinsäure, Campfersäure)

---

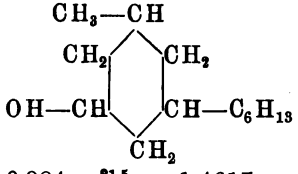
[1]) Journ. f. pr. Chem., N. F. 53, 45. — [2]) L. Tschugaeff, Ber. 35, 3912. — [3]) A. Reychler, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 13, 140. — [4]) M. Otto und A. Verley, Paris; E. P. 18509 vom 29. September 1894. — [5]) Ferd. Tiemann und Paul Krüger, Ber. 29, 901.

Methylmenthol: Dimethyl-1,3-isopropyl-4-cyklohexanol-3; $C_{11}H_{22}O$;



; Siedepunkt 20 = 100°; d_4^{25} 0,8952; Geruch angenehm erfrischend.

Methyl-1-hexyl-3-cyklohexanol-5: $C_{13}H_{24}O$;

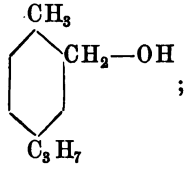


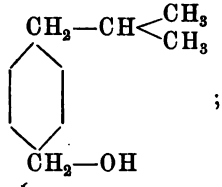
; Siedepunkt 20 = 147° bis 149°; $d_{21,5}$ = 0,884; $n_D^{21,5}$ = 1,4617.

Cyklolinalool: C_8H_{16}=CH–CH_2–OH; Siedepunkt 15 = 91° bis 92°; d = 0,888; Geruch angenehm, an Rosen erinnernd.

Das Terpineol des Handels ist ein Gemisch verschiedener Alkohole, unter denen die von den Schmelzpunkten 35°, 32° und 69° bis 70° nachgewiesen sind.

Aromatische Alkohole:

Methylpropylbenzylalkohol:  ; Siedepunkt 10 = 128°; riecht bittermandelölartig.

p-Isobutylbenzylalkohol:  ; Siedepunkt 20 = 140°; d_{21} = 0,9282; riecht angenehm.

Zimtalkohol: C_6H_5–CH=CH–CH_2–OH; Schmelzpunkt = 33°; Siedepunkt = 250°; riecht nach Hyacinthen.

Benzylalkohol: C_6H_5–CH_2–OH; Siedepunkt 760 = 204,7°; d_{15} = 1,0507.

Phenyläthylalkohol: C_6H_5–CH_2–CH_2–OH; Siedepunkt = 218,5° bis 219°; d_{15} = 1,024.

Phenylpropylalkohol: C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–OH; Siedepunkt = 234° bis 235°; d_{18} = 1,008.

Der Geruch der drei letztgenannten Alkohole, die in Naturprodukten vorkommen, ist so schwach, daß sie für Riechzwecke wertlos sind.

Die Hydroxylgruppe kann durch Esterifizierung nachgewiesen werden, durch Phenylisocyanat, das die Alkohole in Phenylurethane überführt, und durch Diphenylcarbaminchlorid, das — zuerst von Erdmann und Huth[1]) angewandt — beim Erhitzen mit Alkoholen unter Zusatz von Pyridin charakteristische Diphenylurethane liefert. Die Benzoesäureester, leicht mit Hilfe von Benzoylchlorid darstellbar, sind in vereinzelten Fällen zur Identifizierung von Alkoholen geeignet, und schließlich wurden in jüngster Zeit die magnesiumorganischen Verbindungen zur Erkennung des Hydroxyls in Alkoholen, Säuren, Phenolen und Oximen empfohlen [2]). Magnesiumjodmethyl reagiert z. B. mit einem Alkohol R—OH unter Bildung von Methan und MgJ—OR. Dieses Produkt scheidet sich oft kristallinisch aus. Die Brauchbarkeit des Reagens scheint mir aber in Anbetracht seiner kolossalen Reaktionsfähigkeit noch nicht genügend bewiesen zu sein.

Der Reindarstellung eines Alkohols aus einem Naturprodukt muß fast immer eine sorgfältige Fraktionierung vorausgehen.

1. Am einfachsten gestaltet sich die Isolierung eines einzelnen Alkohols aus einem ätherischen Öle, wenn er mit chemisch indifferenten Begleitern gemischt vorliegt. Als Beispiel diene die Gewinnung des Linalools aus der Canangaessenz [3]). Die Fraktion 170° bis 210° des vorher verseiften Öles wird in ätherischer Lösung mit Natriumdraht behandelt, um das Linalool zu binden. Durch Vakuumdestillation werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Aus dem zurückbleibenden Linalolnatrium wird der Alkohol durch Destillation mit Wasserdampf freigemacht.

2. Man stellt schwer flüchtige Ester der Alkohole dar. Beispiel: Isolierung des Menthols. Die betreffende Fraktion wird mit Benzoesäureanhydrid oder Stearinsäure erhitzt. Die bei 54,5° bzw. 39° schmelzenden Ester des Menthols sind mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig, während die Beimengungen leicht übergehen.

3. Gemische von Alkoholen mit Terpenen und Campherarten werden mit Natrium und einem Säurechlorid (Butyryl-Valeryl-Benzoylchlorid) oder auch mit Benzylchlorid behandelt [4]). Man erhält Ester, die durch Fraktionierung oder Destillation mit Dampf isoliert und durch alkoholische Kalilauge wieder verseift werden.

4. Estersäuren der Alkohole sind im Gegensatz zu den begleitenden Ölbestandteilen in Alkali löslich [5]). Auf dieser Eigenschaft beruht ein Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit. Es vermeidet die Benutzung starker Säuren und hoher Temperaturen, so daß Umlagerungen mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Das Anhydrid einer zweibasischen Säure (Phthalsäure, Bernsteinsäure, Campfersäure)

---

[1]) Journ. f. pr. Chem., N. F. 53, 45. — [2]) L. Tschugaeff, Ber. 35, 3912. — [3]) A. Reychler, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 13, 140. — [4]) M. Otto und A. Verley, Paris; E. P. 18509 vom 29. September 1894. — [5]) Ferd. Tiemann und Paul Krüger, Ber. 29, 901.

wirkt nach folgender Gleichung auf ein Natriumalkoholat ein: $R—ONa + x<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O = x<\begin{matrix}CO-ONa\\OR\end{matrix}$. Man löst zunächst feinen Natriumdraht in dem Alkohol (z. B. Linalool) oder besser in seiner ätherischen Lösung (z. B. der des Geraniols) auf und sorgt dafür, daß der sich entwickelnde Wasserstoff durch eine Luftpumpe möglichst schnell entfernt wird. Erwärmen ist nicht nötig, manchmal aber von Vorteil. Das Natriumalkoholat scheidet sich meist als gelatinöse oder pulverige Masse aus. Man saugt es ab oder kann, wenn es sich um Linalool handelt, die unangegriffenen Beimengungen in vacuo abdestillieren. Nunmehr wird das Alkoholat in ätherischer Suspension mit der äquivalenten Menge Säureanhydrid in Reaktion gebracht, die bei Zimmertemperatur einige Tage zu ihrer Vollendung erfordert. Durch Wasser wird das estersaure Natrium gelöst, während die Verunreinigungen nebst unangegriffenem Alkohol und überschüssigem Anhydrid im Äther verbleiben. Man kann das Natriumsalz durch Zusatz von konzentrierter Alkalilauge aus seiner Lösung ausfällen oder auf bekanntem Wege in die freie Estersäure überführen. Die Campherestersäuren sind sehr schwer verseifbar; die Phtalsäure- und Bernsteinsäurederivate spalten dagegen schon in der Kälte mit alkoholischer Kalilauge die Terpenalkohole im Verlauf einiger Stunden wieder ab, doch verläuft dieser Prozeß nicht quantitativ.

Wenn Erhöhung der Temperatur nichts schadet, kann man das Verfahren dadurch vereinfachen, daß man das Öl direkt mit dem Säureanhydrid event. unter Zusatz von Benzol als Verdünnungsmittel erwärmt. Isolierung des „Reuniols" aus Reuniogeraniumöl[1]). Das vorher verseifte Öl wird mit Campersäureanhydrid auf 140° erhitzt. Dann Behandlung mit Dampf, der den sauren Campersäureester nicht mit sich führt. Um zu verhindern, daß der Ester unverändertes Öl einschließt, läßt man während der Destillation Alkalilauge zutropfen, die ihn in Lösung bringt. Natürlich kann man dieser auch die Beimengungen durch Extraktion mit Äther oder Chloroform entziehen. Geraniol wird durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid zerstört, Linalool reagiert bei gelinder Wärme nicht mit dem Anhydrid, Citronellol dagegen in normaler Weise. Die Isolierung von Borneol aus einem Gemisch mit Campher, wie man es z. B. aus Rosmarinöl abscheiden kann, durch Bernsteinsäureanhydrid wird genau, wie erläutert (48 Stunden 140°), durchgeführt[2]).

5. Einige Alkohole, wie Geraniol und Phenyläthylalkohol, bilden gleich dem gewöhnlichen Alkohol lose Doppelverbindungen mit Calcium- oder Lithiumchlorid, die eine Trennung von anderen Substanzen ermöglichen. Diese Eigenschaft wurde von Jacobsen[3]) entdeckt. Man mischt gleiche Teile Öl und staubfein gepulvertes Calciumchlorid, verreibt die abgekühlte feste Masse mit Eiteläther, Benzol oder niedrig siedendem Petroläther und wäscht sie mit einem dieser Lösungsmittel gründlich auf dem Filter aus. Das Additionsprodukt wird durch Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Geraniol ist alsdann völlig rein.

---

[1]) Heine u. Co. Leipzig; D. R.-P. Nr. 93538 und D. R.-P. Nr. 96850. — [2]) A. Haller, Compt. rend. 108, 1308. — [3]) Ann. 157, 232.

6. Trennung der Alkohole von Aldehyden und Ketonen. Aldehyde werden durch Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt (Trennung des Geraniols vom Citral[1]), Ketone in Oxime übergeführt. Ein Gemisch von Menthol und Menthon (23 Tle.) wird beispielsweise in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und mit Hydroxylaminhydrochlorat (15 Tle.) und Natriumbicarbonat (24 Tle.) 15 Minuten der Temperatur des kochenden Wasserbades ausgesetzt. Man äthert aus und schüttelt das Oxim aus dem Ätherrückstand durch verdünnte Schwefelsäure ($d = 1{,}17$) aus. Das Menthol ist dann so rein, daß es sofort erstarrt.

Unbeständige Aldehyde (Citral) werden durch Alkali zerstört, während begleitende Alkohole (Geraniol) unversehrt bleiben[2]).

7. Aromatische Alkohole können einem Gemisch durch 5 prozentige Natronlauge entzogen werden. Sie werden aus der klar filtrierten Lauge ausgeäthert. Reindarstellung des Phenyläthylalkohols aus dem „Rückstandswasser" der Destillation von deutschem Rosenöl[3]).

8. In einzelnen Fällen mögen auch die Verbindungen des Magnesiumjodmethyls die Trennung der Alkohole von indifferenten Körpern ermöglichen, da die Doppelverbindungen oft kristallisierbar sind[4]).

Die vorstehend angegebenen Verfahren gestatten in allen praktisch vorkommenden Fällen, die Alkohole aus einem Gemenge mit anderen Körpern herauszuarbeiten. Zur Trennung der einzelnen Alkohole voneinander sind im allgemeinen feinere Methoden erforderlich. Nur Geraniol ist durch seine $CaCl_2$-Verbindung leicht von den übrigen Terpenalkoholen zu sondern, vorausgesetzt, daß es mindestens ein Viertel des Gesamtmaterials beträgt. Oftmals gelingt es, einen Alkohol dadurch zu isolieren, daß man seine Begleiter zerstört. Citronellol bildet z. B. beim Kochen mit dem doppelten Volumen Ameisensäure einen Ester, während die anderen Terpenalkohole zersetzt oder anhydrisiert werden. Diese Reaktion verläuft quantitativ. Genau ebenso kann man den beständigen Phenylpropylalkohol von dem Zimtalkohol befreien[5]). Erhitzt man ein Gemisch von Citronellol und Geraniol mit Phtalsäureanhydrid auf 200°, so geht der erstgenannte Alkohol in einen sauren Ester über; Geraniol wird zersetzt. Eben dieses fällt auch einer Behandlung mit Phosphortrichlorid zum Opfer, während Citronellol zu einem chlorhaltigen Derivat der phosphorigen Säure verestert wird, aus dem es unschwer regeneriert werden kann. Will man beide Alkohole erhalten, so kühlt man ihre freien Phtalesteräuren in Ligroinlösung auf $-5°$ ab[6]). Es fällt dann nur die Geranylsäure und zwar in theoretischer Menge aus.

Linalool wird am zweckmäßigsten aus Linaloeöl durch Fraktionieren (Siedepunkt 190° bis 195°, Schmelzpunkt des Phenylurethans 65° bis 66°)

---

[1]) Bertram und Gildemeister, Journ. f. pr. Chem., N. F. 53, 233; 56, 507. — [2]) D. R.-P. Nr. 76435. — [3]) J. v. Soden und W. Rojahn, Ber. 33, 1721. — [4]) Tschugaeff, Ber. 35, 3912. — [5]) Schimmel u. Co., Leipzig; D. R.-P. Nr. 116091 vom 26. Oktober 1899. — [6]) Julien Flatau und Henri Labbé; D. R.-P. Nr. 101549 vom 12. Dez. 1897; Compt. rend. 126, 1725.

erhalten, Geraniol aus Citronell-, Geranium-, Lemongras- oder Palmarosaöl durch Calciumchlorid — Identifizierung durch die bei 47° schmelzende Phtalesterſäure oder das Diphenylurethan vom Schmelzpunkt 82,2° — Citronellol aus Geraniumölen — Identifizierung durch Oxydation zu Citronellal.

d-Borneol bildet den Borneolcampher von Dryobalanops Camphora. — Phenylurethan schmilzt bei 138° bis 139°, Essigester bei 29° —, l-Menthol den Hauptbestandteil des Pfefferminzöls, aus dem es leicht beim Abkühlen auskristallisiert. Phenylurethan schmilzt bei 111° bis 112°, Benzoësäureester bei 54,5°.

Zimtalkohol (Styron) entsteht durch Verseifung seines Zimtsäureesters (Styracin). Flüssiger Storax wird filtriert und mit sehr verdünnter Kalilauge oftmals gewaschen. Der Rückstand gibt an Petroläther das Styracin ab, dessen Kristallisation bei richtiger Konzentration der Lösung stattfindet.

Die künstlichen Darstellungsmethoden der Alkohole sind verschieden, je nachdem es sich um aliphatische und alicyklische einerseits oder um aromatische anderseits handelt. Die ersteren sind wichtiger, weil die Benzolalkohole meist nur schwach riechen. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung alicyklischer Alkohole bilden Ketone (Aldehyde) und Terpenkohlenwasserstoffe. Diese können durch Wasseranlagerung, jene durch Reduktion, durch Magnesiumalkyljodide, durch Vermittelung basischer Umwandlungsprodukte usw. in Alkohole übergeführt werden. Besondere Bedeutung beanspruchen die rosenähnlich riechenden Alkohole aus Menthon und Phoron.

1. Reduktion von Ketonen. Man löst das Keton in der fünf- bis zehnfachen Menge absoluten Alkohols und trägt allmählich, ohne zu kühlen, ungefähr die gleiche Menge Natrium in groben Stücken ein. Häufig kann man wässerigen Alkohol oder Äther als Verdünnungsmittel anwenden. Die Ausbeute ist meist recht befriedigend.

Behandelt man Campher in ätherischer Lösung mit Natrium, so verläuft der Prozeß nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = C_{10}H_{15}{-}ONa + C_{10}H_{17}{-}ONa.$$

Die Hälfte des Natriums tritt also in das Camphermolekül ein, die andere Hälfte bindet das Borneol. Man muß beide Substanzen frei machen und erneut reduzieren, um bei Wiederholung des Prozesses schließlich nahezu allen Campher in den Alkohol zu verwandeln[1]). Ein zweites Verfahren rührt von Brühl[2]) her. Man löst den Campher (2 Mol.) in Eiteläther, fügt Natriumdraht (2 Atome) hinzu und leitet trockene Kohlensäure in das Gemisch ein. Die Hälfte des Camphers geht in borneolkohlensaures Natrium, die andere Hälfte in camphocarbonsaures Natrium über. Der Prozeß verläuft sehr schnell und quantitativ. Nach Zusatz von Eiswasser beseitigt man den Äther und läßt die wässerige Lösung an der Luft stehen. Sie scheidet, indem sich das borneolkohlensaure Salz zersetzt, schnell reines Borneol ab. Die Zersetzung wird durch gelindes Erwärmen vollendet. Aus dem Filtrat wird die Camphocarbonsäure durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

[1]) E. Beckmann, D. R.-P. Nr. 42458 vom 27. März 1897. — [2]) Ber. 24, 3384.

Das künstliche Borneol enthält stets mehr oder weniger Isoborneol, von dem es mittels seines kristallisierenden Essigsäureesters getrennt werden kann.

Menthol aus Menthon oder Pulegon (aus Poleyöl) nach dem Beckmannschen Verfahren. Man kann direkt die menthonhaltige Fraktion des Pfefferminzöles reduzieren und somit ihren Mentholgehalt vergrößern.

Bei gelinder Reduktion liefert Pulegon zunächst Pulegol[1]), indem die Ketongruppe angegriffen wird, ohne daß die Äthylenbindung gelöst wird.

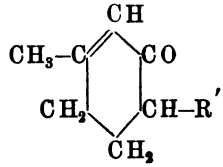
Dihydrocarveol[2]) aus Carvon, dem Hauptbestandteile des Kümmelöles. Schmelzpunkt des Phenylurethans 87°, Siedepunkt des Acetates 232° bis 234°[3]).

Tetrahydrocarveol aus Carvenon[4]) oder Carvotanaceton[5]). Schmelzpunkt des Phenylurethans 74° bis 75°.

Thujamenthol aus Isothujon, einem Keton, das durch Umlagerung von Thujon gebildet wird.

1,2,4-Trimethylcyklohexanol-3[6]) aus dem entsprechenden Keton durch Reduktion mit Natrium in ätherischer Lösung.

Rein synthetisch hat Knövenagel alicyklische Alkohole gewonnen[7]). Er reduziert die Cyklohexenone der Formel



, die er aus Acetessigester und Aldehyden kondensiert hat, auf dem angegebenen Wege. Diese „Cyklohexanole" sind durch geringe Mengen „Cyklohexenole" verunreinigt, die durch ein kompliziertes Reinigungsverfahren beseitigt werden müssen. Der rohe Alkohol wird in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure und dann mit Zinkstaub behandelt. Acetylverbindungen werden darauf durch Kochen mit konzentrierter Barytlösung, Spuren ungesättigter Körper, schließlich durch verdünnte Permanganatlösung zerstört. Knövenagel beschreibt:

Cis-Methyl-1-cyklohexanol-5. Schmelzpunkt des Phenylurethans 91°.

Cis-Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5. Schmelzpunkt des Phenylurethans 110°.

Cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5, isomer mit Menthol und deshalb als s-Menthol bezeichnet, dem natürlichen Riechstoff in Geruch und Geschmack ähnlich. Schmelzpunkt des Phenylurethans 88°.

Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexanol-5 und

Methyl-1-hexyl-3-cyklohexanol-5.

Alkohole durch Reduktion von Aldehyden: Citronellol aus Citronellal; Cyklolinalool aus Cyklolinalolylenaldehyd [C_8H_{16}=CH–CH_2–OH][8]).

---

[1]) Wallach, Ber. 29, 1595. — [2]) Leuckart, Ber. 20, 114. — [3]) Baeyer, Ber. 26, 821. — [4]) Wallach, Ann. 277, 130. — [5]) Semmler, Ber. 27, 895. — [6]) Zelinsky und Reformatzky, Ber. 28, 2945. — [7]) Ann. 289, 141; 297, 113. — [8]) Wilhelm Krauth, D. R.-P. Nr. 103979.

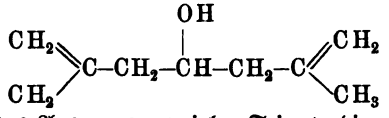
Durch ein elegantes und wohl erweiterungsfähiges Verfahren[1]) wird gleichfalls synthetisch ein rosenähnlich duftender Alkohol, Dimethyl-1,6-ol-4-heptadien-1,5, erhalten.

Triacetondiamin[2]), $\begin{matrix}NH_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CO-CH_2-C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\(CH_3)_2\end{matrix}$, wird zweckmäßig mit Natriumamalgam in seiner Lösung zu dem Alkadiamin

$$\begin{matrix}NH_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CH(OH)-CH_2-C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\(CH_3)_2\end{matrix}$$

(Schmelzpunkt 104° bis 106°) reduziert. Aus diesem werden durch den bekannten Hofmannschen Abbau der erschöpfenden Methylierung die basischen Gruppen entfernt, so daß dem neuen Alkohol die Formel

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H-CH_2-C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}$$



zukommen muß. Das Ausgangsmaterial, „Triacetondiamin", wird am besten aus Phoron und Ammoniak in der Kälte gewonnen[3]), das Triacetonalkadiamin auch durch Reduktion zweier isomerer Basen, $\begin{matrix}OH-NH\\(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2-CO-CH_2-C\!<\!\begin{matrix}NH-OH\\(CH_3)_2\end{matrix}$ (Schmelzpunkt 110° und 105°), die durch Anlagerung von 2 Mol. NH_2-OH an Phoron gebildet werden[4]).

2. Die Reduktionsprodukte der Ketone (Aldehyde) enthalten natürlich ebensoviel Kohlenstoffatome wie ihr Ausgangsmaterial. Durch magnesiumorganische Verbindungen wird dagegen der Kohlenstoffgehalt des Moleküls erhöht und zwar in beliebigem Maße. Das Resultat dieser Synthese ist, daß an die Ketongruppe CH_4, C_2H_6 usw. angelagert wird, $>CO \rightarrow >C<\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$ resp. $>C<\begin{matrix}OH\\C_2H_5\end{matrix}$ usw. Ketone liefern tertiäre, Aldehyde sekundäre Alkohole. Intermediär bildet sich aus dem Magnesiumjodalkyl und dem Keton eine Doppelverbindung: $>CO+CH_3-Mg-J = >C<\begin{matrix}O-MgJ\\CH_3\end{matrix}$, die durch eine verdünnte Säure zerlegt werden muß[5]). Als Lösungsmittel dient Äther. Dieser ist aber zum Gelingen der Reaktion notwendig. Er tritt mit dem Magnesiumjodalkylat zu einer labilen Substanz zusammen.

Zur Ausführung des Verfahrens wird das Magnesium (1 Atom) in Form von Feilspänen oder Band mit Eiteläther übergossen und das Alkyljodid (1 Mol.) am Rückflußkühler zugetropft. Sobald alles Metall in Lösung gegangen ist, wird das mit Äther verdünnte Keton resp. der Aldehyd (1 Mol.) unter Kühlung allmählich zugegeben und die komplexe, aus Keton, Magnesiumalkyljodid und

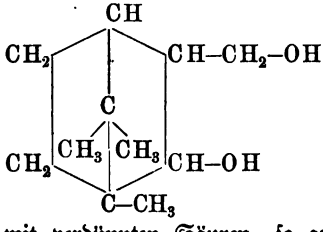
---

[1]) Chem. Fabr. a. Akt. vorm. E. Schering; D. R.-P. Nr. 96657. — [2]) Heintz, Ann. 203, 336. — [3]) Schering, D. R.-P. Nr. 98705. — [4]) Dieselbe Firma, D. R.-P. Nr. 97501. — [5]) Viktor Grignard, Ann. de l'Université de Lyon, N. F. 1901, 1 bis 116; N. Zelinsky, Ber. 34, 2827, 3950.

Äther zusammengesetzte Verbindung, die gelöst bleiben kann, sich aber auch oft ölig oder kristallinisch ausscheidet, durch angesäuertes Wasser — wieder unter Kühlung — zerstört. Die ätherische Lösung des Alkohols wird abgehoben und in üblicher Weise weiter verarbeitet. Die Ausbeuten sind gut.

Cyklohexanon, $CH_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CO$, liefert Methyl-1-cyklohexanol-1, Methylcyklohexanon (aus Pulegon) mit Jodmethyl Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3, mit Jodäthyl Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol-3, mit Jodpropyl Methyl-1-propyl-3-cyklohexanol-3, mit Menthon Dimethyl-1,3-isopropyl-4-cyklohexanol-3, mit Fenchon Methylfenchylalkohol, mit Campher Methylborneol, mit Adipinketon Methyl-1-cyklopentanol-1 [1]). Derselbe Alkohol wird auch aus Acetobutyljodid, $CH_3-COCH_2CH_2CH_2CH_2J$, durch intermolekulare Kondensation mittels Magnesium erhalten [2]). Methylheptylketon kondensiert sich mit Jodmethyl zu Dimethylheptylcarbinol, Methylheptenon (aus Citral), $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-COCH_3$, analog zu Dimethylheptenol, $(CH_3)_2-C=CH-CH_2-CH_2-C<\begin{matrix}(CH_3)_2\\OH\end{matrix}$ [3]) (Siedepunkt 14 = 85° bis 86°), Citronellal mit Bromäthyl zu Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8. Schließlich sei noch beiläufig das Homolinalool [4]) erwähnt, das Tiemann und Schmidt aus Methylheptenon und Allyljodid durch Einwirkung von Zinkstaub synthetisierten.

3. Die Höchster Farbwerke [5]) behandeln Oxymethylenketone, $\begin{matrix}—C=CH—OH\\|\\—CO\end{matrix}$, mit Natrium und Alkohol in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung, um Terpenglykole, $\begin{matrix}—CH—CH_2—OH\\|\\—CH—OH\end{matrix}$, zu erhalten. Oxymethylenmenthon liefert ein Gemisch von Cis- und Transmethylglykol (Schmelzpunkt 76° bis 78° resp. 103° bis 104°), $\begin{matrix}CH_2—CH[CH(CH_3)_2]—CH—OH\\|\qquad\qquad\qquad\qquad|\\CH_2——CH(CH_3)——CH—CH_2OH\end{matrix}$ (Trennung durch Äther), Oxymethylencampher ein Gemenge von Camphylglykolen (Siedepunkt 20 = 174° bis 176°), das durch Lösungsmittel nicht in seine Bestandteile zerlegt werden kann,



. Erhitzt man die Cisglykole für sich oder mit verdünnten Säuren, so anhydrisieren sie sich zu Terpen-

[1]) N. Zelinsky und S. Namjetkin, Ber. 35, 2683. — [2]) N. Zelinski und A. Moser, Ber. 35, 2684. — [3]) Julius Sand und Fritz Singer, Ber. 35, 3170. — [4]) Ber. 29, 693. — [5]) D. R.-P. Nr. 123 909.

alkoholen[1]), die in reinem Zustande angenehm riechen: Dehydromenthylcarbinol und Dehydrocamphylcarbinol.

4. Schließlich ist es möglich, Ketone durch eine Folge von Operationen in Ammoniakderivate überzuführen und in diesen das NH_2 auf üblichem Wege gegen OH auszutauschen.

So wird z. B. Menthonoxim oder besser Isomenthonoxim durch Phosphortrichlorid in Menthonitril, $(CH_3)_2$–CH–CH_2–CH_2–$CH(CH_3)$–CH_2–CN (offene Kette!), und dieses durch Reduktion in Menthonylamin, $(CH_3)_2$–CH–CH_2–CH_2–$CH(CH_3)$–CH_2–CH_2–NH_2, verwandelt. Erhitzt man das oxalsaure Salz der Base mit Natriumnitritlösung, so entsteht das dem natürlichen Citronellol sehr ähnliche, vielleicht gleiche Menthocitronellol (Menthonylalkohol). Durch diesen Prozeß wird also ein ringförmiges Gebilde zu einer offenen Kette gesprengt[2]).

Ein analoger Operationsgang führt vom Fenchonoxim zum Fenchonitril, C_9H_{15}–CN, dann zum Fencholenamin, C_9H_{15}–CH_2–NH_2, und schließlich zum Fencholenalkohol, $C_{10}H_{17}$–OH[3]). Unter Umständen kann man den Umweg über das Nitril ersparen, da Ketone durch Ammonformiat bei höherer Temperatur direkt in Basen übergehen. $CO \longrightarrow CH$–NH_2.

5. Die Hydratisierung der Terpene zu Terpenalkoholen erfolgt unter dem Einfluß starker anorganischer oder organischer Säuren.

Terpineol: Ein Gemisch von 1 Tl. Terpentinöl, $^1/_2$ Tl. konzentrierter Schwefelsäure und $1^1/_2$ Tle. 90prozentigem Alkohol wird 12 Stunden sich selbst überlassen[4]). Man kann auch 100 g salpetrige Säure in eine Mischung von 100 Tln. Wasser, 400 Tln. 95prozentigem Alkohol und 400 Tln. Pinen einleiten. Nach zwei Monaten sind zwei Drittel des Pinens zu Terpineol hydratisiert. Die Ausbeute beträgt 75 Proz. des in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffs[5]).

Befriedigende Resultate erzielt man ferner, wenn man von dem kristallisierten Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, ausgeht. Es kristallisiert aus, wenn man 8 Tle. Terpentinöl mit 2 Tln. Alkohol und 2 Tln. Salpetersäure (1,255) bei kühler Temperatur einige Tage stehen läßt. Neutralisiert man die Mutterlauge mit Alkali, so fallen weitere Mengen von Kristallen aus[6]). Das Terpinhydrat wird mit dem doppelten Gewicht 20prozentiger Phosphorsäure 15 Minuten lang gekocht[7]) oder mit 1prozentiger Schwefelsäure erwärmt[8]). In letzterem Falle entsteht überwiegend der bei 35° schmelzende Alkohol neben den bei 69° bis 70°[9]) und 32°[10]) schmelzenden Isomeren. Das Phenylurethan des Terpineols 35° schmilzt bei 113°, des Terpineols 32° bei 85°.

6. Unter bestimmten Bedingungen werden die Terpene in Alkohole und diese gleichzeitig in Ester übergeführt, welche dann durch alkoholische Kalilauge verseift werden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 127855. — [2]) Wallach, Ann. 278, 302 und 296, 129. — [3]) Wallach und Jenkel, Ann. 269, 375. — [4]) Flawitzky, Ber. 12, 2354. — [5]) P. Genvresse, Compt. rend. 152, 637. — [6]) Hempel, Ann. 180, 73; Wallach, Ann. 227, 284. — [7]) Derselbe, Ann. 230, 264. — [8]) Bouchardat und Voiry, Ber. 20, 286. — [9]) Baeyer, Ber. 27, 815. — [10]) K. Stephan und J. Helle, Ber. 35, 2147.

Zum Essigester des festen Terpineols (35°) gelangt man, wenn man Pinen mit der doppelten Menge Eisessig mehrere Tage lang einer Temperatur von 100° aussetzt oder unter Zusatz von Chlorzink einen Tag lang stehen läßt oder schließlich, wenn man auf Limonen Eisessig bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure einwirken läßt. Das letztere Verfahren bildet den Inhalt eines Patentes von Bertram und Walbaum[1]). In ein Gemisch von 2 kg Eisessig, 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Wasser wird 1 kg Terpentinöl allmählich eingegossen. Die Temperatur soll 50° nicht überschreiten. Man trennt das Terpineolacetat wie üblich von Kohlenwasserstoffen und verseift es zu dem Alkohol.

Isoborneol wird aus Campher durch Trichloressigsäure[2]), nachfolgende Verseifung usw. in guter Ausbeute erhalten, besser aber nach der Bertram-Walbaumschen Methode[3]). 100 Tle. Campher werden mit 250 Tln. Eisessig und 10 Tln. 50prozentiger Schwefelsäure zwei bis drei Stunden auf 50° bis 60° erwärmt. Der Ester wird durch Wasser abgeschieden, gewaschen und mit 20prozentiger alkoholischer Kalilauge erwärmt. Das durch Wasser ausgefällte Isoborneol wird aus Petroläther umkristallisiert. Schmelzpunkt des Phenylurethans 138° bis 139°.

Erhitzt man Pinen mit wasserfreier Oxalsäure auf Temperaturen über 100°, so bildet sich (neben viel Campher) der Ameisensäureester des Borneols („Pinylformiat", Siedepunkt 680 = 160° bis 163°, d_{20} = 0,933), der bei längerem Kochen unter Entwickelung von Kohlenoxyd den Alkohol abspaltet[4]).

Das Acetat des bei 69° bis 70° schmelzenden Terpineols wird auf einem großen Umwege aus Dipenten erhalten. Der Kohlenwasserstoff wird in sein Dibromhydrat, dieses durch Bromierung in das bei 100° schmelzende 1,4,8-Tribromterpen[5]) und letzteres schließlich durch Reduktion mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in den Ester übergeführt[6]).

7. Es ist möglich, daß ein von V. Grignard und L. Tissier[7]) ersonnenes Verfahren zur Darstellung primärer Alkohole für die Chemie der Riechstoffe Bedeutung erlangt. Es beruht auf der Wechselwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen und Trioxymethylen. Vom Isoamylbromid gelangt man z. B. zum Isohexylalkohol.

8. Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daß man gewisse Alkohole in andere verwandeln kann, Linalool z. B. in Terpineol und Geraniol durch Umlagerung. Dehydromenthylcarbinol und Dehydrocamphylcarbinol werden durch Natrium zu den gesättigten Alkoholen Menthyl- resp. Camphylcarbinol reduziert. Die Ester des Geraniols werden durch starke Säuren zu cyklischen Gebilden isomerisiert[8]), genau wie alle anderen Glieder der Citralreihe. Wie in ähnlichen Fällen entsteht ein Gemisch isomerer Substanzen, die als α und β unterschieden werden, erstere vorzugsweise durch Phosphorsäure,

[1]) D. R.-P. Nr. 67255. — [2]) A. Reychler, Ber. 29, 697. — [3]) Journ. f. pr. Chem., N. F. 49, 1 bis 2. — [4]) The Ampere Electro-Chemical Company, Jersey City, D. R.-P. Nr. 134553. — [5]) Wallach, Ann. 264, 25. — [6]) Baeyer, Ber. 27, 443. — [7]) Compt. rend. 134, 107. — [8]) D. R.-P. 138141 vom 2. Febr. 1902.

letztere durch Schwefelsäure. Die Verseifung der Ester führt zum Cyklogeraniol.

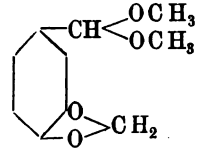
Daß die aromatischen Alkohole als Riechstoffe unwichtig sind, wurde schon erwähnt. Der in der Natur weit verbreitete Benzylalkohol wird am besten durch Kochen von Benzylchlorid mit Pottaschelösung hergestellt (Schmelzpunkt des Phenylurethans 86°), der angenehm riechende p-Isobutylbenzylalkohol[1]) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf p-Isobutylbromid, und der Methylpropylbenzylalkohol aus dem entsprechenden Aldehyd durch konzentrierte wässerige Kalilauge.

Acetale.

Es gibt nicht viele Acetale, die sich durch angenehmen Geruch auszeichnen. Folgende verdienen Erwähnung resp. Beachtung:

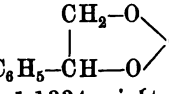
p-Nitrobenzdimethylacetal: $NO_2-C_6H_4-CH<^{O-CH_3}_{O-CH_3}$; Siedepunkt 74 = 294° bis 296°; Schmelzpunkt = 23° bis 25°; Geruch angenehm blumenartig.

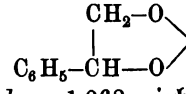
p-Methoxybenzdimethylacetal: $CH_3-O-C_6H_4-CH<^{O-CH_3}_{O-CH_3}$; Siedepunkt = 253°; riecht angenehm.

Methylendioxybenzdimethylacetal:  ; Siedepunkt = 271° bis 272°; riecht angenehm.

Zimtaldehyddimethylacetal: $C_6H_5-CH=CH-CH<^{OCH_3}_{OCH_3}$; Siedepunkt 14 = 127° bis 129°; riecht fruchtätherartig.

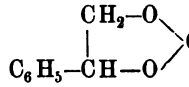
Hydrozimtaldehyddimethylacetal:
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH<^{OCH_3}_{OCH_3}$; Siedepunkt 15 = 114°; riecht fruchtätherartig.

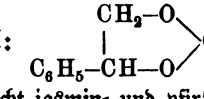
Methylenphenylglykol:  ; Siedepunkt 12 = 101°; Siedepunkt = 218°; d_0 = 1,1334; riecht nach Jasmin.

Äthylidenphenylglykol:  ; Siedepunkt 12 = 103°; Siedepunkt = 222°; d_0 = 1,062; riecht jasmin- und rosenähnlich.

---

[1]) A. Verley, Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 19, 67.

Isobutylidenphenylglykol:  Siedepunkt 15 = 126°; d_{15} = 1,0275.

Isovalerylidenphenylglykol:  Siedepunkt 28 = 148°; d_{18} = 1,0138; riecht jasmin- und pfirsichähnlich.

Der Nachweis und die Identifizierung von Acetalen wird durch ihr Verhalten gegen Alkalien und Säuren ermöglicht. Gegen erstere sehr beständig, werden sie von letzteren schon in der Kälte in Aldehyde und Alkohole, also leicht erkennbare Komponenten, gespalten.

In Naturprodukten kommen Acetale nicht vor. Zwar wollte Verley[1]) Methylenphenylglykol aus Jasminpomade isoliert haben — er hat die Verbindung sogar als das riechende Prinzip der Jasminblüten angesprochen —, doch konnten seine Beobachtungen von anderer autoritativer Seite[2]) nicht bestätigt werden.

Synthetisch werden die Acetale aromatischer Aldehyde am bequemsten nach dem Verfahren von Emil Fischer und Georg Giebe[3]) erhalten. Man läßt den Aldehyd mit der vier- bis fünffachen Menge 1 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure sechs Tage lang stehen, scheidet dann das Acetal durch Wasser, dem etwas Kaliumcarbonat hinzugefügt ist, ab und fraktioniert es im luftverdünnten Raume. Zimtaldehydacetal wird durch Natriumamalgam leicht zum Hydrozimtaldehydacetal reduziert.

Wendet man statt des aromatischen Aldehyds einen aliphatischen, statt des Methylalkohols Phenylglykol an, so gewinnt man jasminähnlich riechende, ringförmig geschlossene Acetale[4]). Man erhitzt z. B. 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g konzentrierte Schwefelsäure und 100 g Formalin im Wasserbade, um „Jasmal", den angeblichen Riechstoff der Jasminblüte, zu gewinnen. Äthylidenphenylglykol: ein Gemisch von 60 g Phenylglykol, 360 g Wasser, 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Acetaldehyd, wird kurze Zeit gelinde erwärmt. Isobutylidenphenylglykol: Man kondensiert 50 g Phenylglykol mit 35 g Isobutylaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure wie vorher.

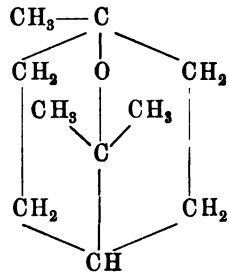
Die Acetale des Tolylglykols haben keinen so charakteristischen Geruch wie die niedrigeren Homologen.

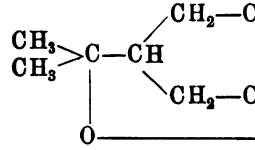
Durch längeres Erhitzen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 2 Tln. Alkohol und $1^1/_2$ Tln. Chlorzink auf 155°, Entfernung unveränderter Ausgangsmaterialien aus dem Reaktionsprodukt und nachfolgender Rektifizierung desselben will M. Chatagnier[5]) einen durchdringend nach Hyacinthen riechenden Körper dargestellt haben. Er siedet bei 6 mm B. bei 63° bis 64° (Benzaldehyddiäthylacetal?).

---

[1]) Compt. rend. 128, 314. — [2]) A. Hesse und F. Müller, Ber. 35, 565; Schimmel u. Co., Geschäftsber. April 1899, S. 27. — [3]) Ber. 30, 3053; vgl. auch E. Fischer und Erwin Hoffa, Ber. 31, 1989. — [4]) D. R.-P. Nr. 109176 vom 16. September 1898. Bull. [3] 21, 226. — [5]) Franz. Patent Nr. 274793 vom 9. Februar 1898.

Äther.

Cineol: $C_{10}H_{18}O$;  ; Schmelzpunkt = 1° bis 3°; Siedepunkt 760 = 176°; d_{20} = 0,9267; n_C = 1,45590; Geruch campherartig.

Pinol: $C_{10}H_{16}O$;  Siedepunkt 183° bis 184°; d_{20} = 0,942; n_D = 1,47145. Geruch erinnert an Cineol und Campher.

Die Äther haben im allgemeinen keinen ausgeprägten Riechstoffcharakter. n, n- und n, i-Butyläther, $CH_3CH_2CH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2CH_2CH_3$ resp. $CH_3CH_2CH_2CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$, und Butylamyläther, $CH_3CH_2CH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH{<}^{CH_3}_{CH_2CH_3}$, riechen ananasähnlich[1]).

Nähere Betrachtung verdienen nur die beiden Terpenoxyde Cineol[2]) und Pinol[3]). Ersteres, früher auch Eukalyptol und Kajeputol genannt, ist ein wesentlicher Bestandteil des Wurmsamen-Kajeput- und Eukalyptusöles, sowie vieler anderer ätherischen Öle. Pinol kommt in der Natur nicht vor.

Der Nachweis des Cineols und seine Charakterisierung sind sehr leicht, weil es neben seinem ganz eigenartigen Geruch die Sonderheit besitzt, zahlreiche lose Additionsprodukte mit den verschiedensten Körpern (Säuren, Phenolen usw.) zu bilden. Doppelverbindung mit Jodol: gelbgrüne, bei 112° schmelzende Kristalle[4]), die durch verdünnte Alkalilauge in ihre Komponenten zerlegt wird. Cineol addiert ferner Salzsäure, Bromwasserstoff-, Phosphor-, Oxal- und Arsensäure. Diese Fähigkeit dient zu seiner Isolierung.

In die mit Petroläther verdünnte Fraktion 175° bis 180° des betreffenden Öles wird trockenes Salzsäure- oder Bromwasserstoffsäuregas eingeleitet. Es scheiden sich die salzartigen Verbindungen kristallinisch aus. Sie geben an Wasserdampf den Äther wieder ab[5]). L. R. Scammel[6]) mischt das Öl mit

[1]) E. Reboul, Compt. rend. 108, 39 u. 162. — [2]) Ann. 291, 350. — [3]) Ber. 36, 764. — [4]) Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 32, 49 u. 67; Bertram und Walbaum, Arch. d. Pharm. 235, 178. — [5]) Wallach und Braß, Ann. 225, 291; J. W. Brühl, Ber. 25, 549. — [6]) D. R.-P. Nr. 80 118.

einer dem Cineolgehalt etwa äquivalenten Menge Phosphorsäure (d = etwa 1,8) unter Umrühren und Abkühlen und zerlegt das quantitativ abgeschiedene Phosphat, $C_{10}H_{18}O.H_3PO_4$, durch Destillation mit Dampf. E. Merck[1]) verwendet mit gleichem Erfolge sirupöse Arsensäure (75° Bé.) und hat den Vorteil, die Arsensäure leichter regenerieren zu können, da sie, im Unterschied zur Phosphorsäure, in Porzellan- oder Tongefäßen konzentriert werden kann.

Künstlich wird Cineol durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Terpineol erhalten.

Pinol entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pinennitrosochlorids[2]), am zweckmäßigsten aber, wenn man Terpineoldibromid mit Natriumalkoholat behandelt[3]). Aus seinem charakteristischen, bei 94° schmelzenden Dibromid wird der Äther durch alkoholische Kalilauge leicht zurückgebildet.

Ester.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die als Geruchs- und Geschmacksträger gleichermaßen geschätzten Verbindungen, welche wegen der Leichtigkeit, mit der sie künstlich gewonnen werden können, ungemein zahlreich vertreten sind.

Aliphatische Ester:

Ameisensäureäthylester: $HCO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 760 = 54,4°; d_4^0 = 0,93757, riecht nach Pfirsichen.

Ameisensäurepropylester: $HCO_2–C_3H_7$; Siedepunkt 760 = 81°; d_4^0 = 0,91838.

Ameisensäureisobutylester: $HCO_2–C_4H_9$; Siedepunkt 760 = 97,9°; d_4^0 = 0,88543.

Ameisensäureisoamylester: $HCO_2–C_5H_{11}$; Siedepunkt 760 = 123,3°; d_4^0 = 0,894378; riecht obstartig.

Ameisensäure-n-hexylester: $HCO_2–C_6H_{13}$; Siedepunkt = 153,6°; d_0 = 0,8977; riecht nach Äpfeln.

Ameisensäureoctylester: $HCO_2–C_8H_{17}$; Siedepunkt = 198,1°; d^0 = 0,8929.

Essigsäureäthylester: $CH_3–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 760 = 77,1°; d_4^0 = 0,92388; riecht angenehm erfrischend.

Essigsäure-n-propylester: $CH_3–CO_2–C_3H_7$; Siedepunkt 760 = 100,8°; d_4^0 = 0,909092.

Essigsäureisobutylester: $CH_3–CO_2–C_4H_9$; Siedepunkt 760 = 116,3°; d_4^0 = 0,89210.

Essigsäureisoamylester: $CH_3–CO_2–C_5H_{11}$; Siedepunkt 758,5 = 138,5°; d_0 = 0,8837; riecht birnenähnlich.

Essigsäurehexylester[4]): $CH_3–CO_2–C_6H_{13}$; Siedepunkt = 169,2°; d_0 = 0,8802; riecht obstartig.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 132606. — [2]) Wallach und Otto, Ann. 253, 249. — [3]) Wallach, ebenda 277, 113. — [4]) Im Öl von Heracleum spondylium.

Essigsäureisohexylester: $CH_3–CO_2–C_6H_{13}$; Siedepunkt 755 = 159°; riecht wie Amylacetat.

Essigsäureoctylester [1]): $CH_3–CO_2–C_8H_{17}$; Siedepunkt = 210°; d_0 = 0,8847; riecht obstartig.

n-Buttersäuremethylester: $C_3H_7–CO_2–CH_3$; Siedepunkt 760 = 102,9°; d_4^0 = 0,91939; riecht nach Reinetten.

n-Buttersäureäthylester: $C_3H_7–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 760 = 119,9°; d_4^0 = 10,89957; riecht nach Ananas.

n-Buttersäureisoamylester: $C_3H_7–CO_2–C_5H_{11}$; Siedepunkt 760 = 178,6°; d_4^0 = 0,882306.

n-Buttersäurehexylester [2]): $C_3H_7–CO_2–C_6H_{13}$; Siedepunkt = 205,1°; d_0 = 0,8825.

n-Buttersäureoctylester [2]): $C_3H_7–CO_2–C_8H_{17}$; Siedepunkt = 244° bis 245°; d_4^0 = 0,8794.

Isovaleriansäureäthylester: $C_4H_9–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 760 = 134,3°; d_4^0 = 0,88514; riecht durchdringend nach Obst und Baldrian.

Isovalerianäureisoamylester: $C_4H_9–CO_2–C_5H_{11}$; Siedepunkt 760 = 194°; d_0^0 = 0,8700; riecht nach Äpfeln.

n-Capronsäureäthylester: $C_5H_{11}–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 738 = 166,9° bis 167,3°; d_0 = 0,8898; Geruch erinnert an Ananas.

n-Caprylsäureäthylester: $C_7H_{15}–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt = 207° bis 208°; d_0 = 0,8871; Geruch erinnert an Ananas.

n-Caprinsäureäthylester: $C_9H_{19}–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt = 243° bis 245°, d = 0,862.

Angelicasäureisobutylester [3]): $C_4H_7–CO_2–C_4H_9$; Siedepunkt = 177° bis 177,5°.

Angelicasäureisoamylester [3]): $C_4H_7–CO_2–C_5H_{11}$; Siedepunkt = 200° bis 201°.

Isobutyryllessigsäureäthylester: $(CH_3)_2–CH–CO–CH_2–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 16 = 93° bis 94°; riecht sehr angenehm fruchtartig.

Capronyllessigsäuremethylester: $C_5H_{11}–CO–CH_2–CO_2–CH_3$; Siedepunkt 15 bis 16 = 114° bis 117°; d_0 = etwa 0,994; erteilt Riechstoffen einen feineren, abgerundeteren Geruch.

Capronyllessigsäureäthylester: $C_5H_{11}–CO–CH_2–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 18 bis 20 = 125° bis 128°; d_0 = 0,972; erteilt Riechstoffen einen feineren, abgerundeteren Geruch.

Heptincarbonsäuremethylester: $C_7H_{11}–CO_2–CH_3$; Siedepunkt 20 bis 21 = 103° bis 109°; d_0 = 0,952.

Heptincarbonsäureäthylester: $C_7H_{11}–CO_2–C_2H_5$; Siedepunkt 17 bis 18 = 114° bis 117°; d_0 = 0,939.

[1]) Im Öl von Heracleum spondylium. — [2]) Im Öl von Heracleum giganteum. — [3]) Im Römisch-Kamillenöl.

Heptincarbonsäureisopropylester: $C_7H_{11}-CO_2-C_3H_7$; Siedepunkt 22 bis 23 = 125° bis 128°; d_0 = 0,918.

Heptincarbonsäureisobutylester: $C_7H_{11}-CO_2-C_4H_9$; Siedepunkt 23 bis 24 = 137° bis 140°; d_0 = 0,916.

Heptincarbonsäureisoamylester: $C_7H_{11}-CO_2-C_5H_{11}$; Siedepunkt 20 bis 21 = 147° bis 150°; d_0 = 0,911.

Heptincarbonsäureallylester: $C_7H_{11}-CO_2-C_3H_5$; Siedepunkt 17 bis 19 = 123° bis 129°; d_0 = 0,946.

Octincarbonsäuremethylester: $C_8H_{13}-CO_2-CH_3$; Siedepunkt 19 = 122°; d_0 = 0,933.

Octincarbonsäureäthylester: $C_8H_{13}-CO_2-C_2H_5$; Siedepunkt 16 = 126° bis 128°; d_0 = 0,922.

Linalylformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 30 = etwa 125° bis 127°.

Linalylacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 11 = 105° bis 108°; d_{15} = 0,912. Geruchsträger des Bergamottöles.

Linolylpropionat: $C_{10}H_{17}-O-COC_2H_5$; Siedepunkt 10 = 115°.

Geranylformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 25 = 112° bis 114°; Geruch erinnert an Bergamottöl.

Geranylacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 16 = 127,8° bis 129,2°; n_D = 1,4628; riecht bergamottähnlich.

Geranylbutyrat: $C_{10}H_{17}-O-COC_3H_7$; Siedepunkt 13 = 142° bis 143°.

Geranylisovalerianat: $C_{10}H_{17}-O-COC_4H_9$; Siedepunkt 10 = 135° bis 138°.

Citronellylacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 34 = 172° bis 173°.

Citronellylvalerianat: $C_{10}H_{17}-O-COC_4H_9$; Siedepunkt 31 = 194° bis 196°.

Citronellylcapronat: $C_{10}H_{17}-O-COC_5H_{11}$; Siedepunkt 33 = 168° bis 170°.

Citronellylcrotonat: $C_{10}H_{17}-O-COC_3H_5$; Siedepunkt 35 = 138° bis 140°.

Die Ester des Citronellols riechen stark und angenehm.

Menthocitronellylacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; riecht bergamottähnlich.

Nerylformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 25 = 119° bis 121°; d_{15} = 0,928.

Nerylacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 25 = 134°; d_{15} = 0,917.

Dimethyl-2,6-heken-2-olacetat-8:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle O{-}CO.CH_3}{\overset{/}{CH}}{-}C_2H_5$$

Siedepunkt 8 = 120° bis 123°;

Alicyklische Ester:

Cis-Methyl-1-cyklohexanol-5-acetat: $CH_3-C_6H_{10}-O-COCH_3$; Siedepunkt 754 = 193° bis 194°; riecht charakteristisch, dem Amylacetat ähnlich.

Cis-Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5-acetat: $(CH_3)_2-C_6H_9-O-COCH_3$; Siedepunkt 201° bis 202°; $d_4^{21} = 0{,}9226$; $n_D = 1{,}4370$; riecht fruchtähnlich, dem Amylacetat ähnlich.

Cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5-acetat: $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!C_6H_8-O-COCH_3$; Siedepunkt 752 = 235° bis 236°; riecht angenehm charakteristisch.

Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexanol-5-acetat: $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\!>\!C_6H_8-O-COCH_3$; Siedepunkt 18 = 132° bis 134°; riecht angenehm esterartig.

Methyl-1-hexyl-3-cyklohexanol-5-acetat: $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\!>\!C_6H_8-O-COCH_3$; Siedepunkt 22 = 154° bis 156°; riecht angenehm esterartig.

Terpineolformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 30 = 127° bis 128°; $d_0 = 0{,}9945$.

Terpineolacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 10 = 110° bis 115°; $d_{18} = 0{,}957$.

Terpineol (69° bis 70°)-acetat $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 17 = 110° bis 120°.

Cyklogeraniolformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 20 = 102° bis 108°; $d_{18} = 0{,}967$.

Cyklogeraniolacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 30 = 130° bis 132°; d_{18} = etwa 0,96; $n_D = 1{,}467$.

Cyklogeraniolvalerianat: $C_{10}H_{17}-O-COC_4H_9$; Siedepunkt 20 = 145° bis 155°.

l-Borneolformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 15 = 97°; $d_4^{20} = 1{,}0058$; $(\alpha)_D = -40{,}46°$.

l-Borneolacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Schmelzpunkt 29°; Siedepunkt 15 = 107°; $d_4^{20} = 0{,}9855$; $(\alpha)_D = -44{,}40°$; Geruchsträger aller Coniferenöle.

l-Borneolpropionat: $C_{10}H_{17}-O-COC_2H_5$; Siedepunkt 15 = 118°; $d_4^{20} = 0{,}9717$; $(\alpha)_D = -42{,}06°$.

l-Borneol-n-butyrat: $C_{10}H_{17}-O-COC_3H_7$; Siedepunkt 15 = 128°; $d_4^{20} = 0{,}9611$; $(\alpha)_D = -39{,}15°$.

l-Borneolvalerianat: $C_{10}H_{17}-O-COC_4H_9$; Siedepunkt 15 = 139°; $d_4^{20} = 0{,}9533$; $(\alpha)_D = -37{,}08°$.

Isoborneolformiat: $C_{10}H_{17}-O-COH$; Siedepunkt 14 = 100°; $d_{15} = 1{,}017$.

Isoborneolacetat: $C_{10}H_{17}-O-COCH_3$; Siedepunkt 13 = 107°; $d_{15} = 0{,}9905$.

Mentholformiat: $C_{10}H_{19}-O-COH$; Siedepunkt = 219°; $d_0 = 0{,}9499$; Schmelzpunkt = + 9°; $(\alpha)_D = -79{,}52°$; Geruch der Mentholester erinnert an Menthol.

Mentholacetat: $C_{10}H_{19}$–O–$COCH_3$; Siedepunkt = 224°; d_4^{20} = 0,985; $(\alpha)_D$ = — 79,42°.

Mentholpropionat: $C_{10}H_{19}$–O–COC_2H_5; Siedepunkt 15 = 118°; d_4^{20} = 0,9184; $(\alpha)_D$ = — 75,51°.

Menthol-n-butyrat: $C_{10}H_{19}$–O–COC_3H_7; Siedepunkt 15 = 129°; d_4^{20} = 0,9114; $(\alpha)_D$ = — 69,52°.

Menthol-n-valerianat: $C_{10}H_{19}$–O–COC_4H_9; Siedepunkt 15 = 141°; d_4^{20} = 0,9074; $(\alpha)_D$ = — 65,55°.

Aromatische Ester:

Benzylformiat: C_6H_5–CH_2–O–COH; Siedepunkt 747 = 202° bis 203°; Geruch angenehm fruchtartig.

Benzylacetat: C_6H_5–CH_2–O–$COCH_3$; Siedepunkt = 206°; $d_{16,5}$ = 1,0570; riecht nach Birnen.

Benzylchloracetat: C_6H_5–CH_2–O–$COCH_2Cl$; Siedepunkt 9 = 147,5°; d_4^4 = 1,2223; n_D^{18} = 1,5246; riecht angenehm, an Hyacinthen erinnernd.

Benzyldichloracetat: C_6H_5–CH_2–O–$COCHCl_2$; Siedepunkt 60 = 179°; d_4^4 = 1,3130; $n_D^{17,7}$ = 1,5268; Geruch anhaftend, an Orangen erinnernd.

Benzylpropionat: C_6H_5–CH_2–O–COC_2H_5; Siedepunkt = 219° bis 220°; $d_{16,5-17,5}^1$ = 1,0360; Geruch erinnert an Birnen.

Benzylbutyrat: C_6H_5–CH_2–O–COC_3H_7; Siedepunkt = 238° bis 240°; $d_{16-17,5}$ = 1,016; Geruch erinnert an Birnen.

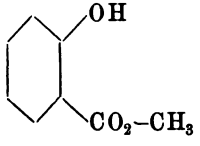
p-Isobutylbenzylacetat: $(CH_3)_2$–CH–CH_2–C_6H_4–CH_2–O–$COCH_3$; Siedepunkt 20 = 137°; d_0 = 0,9615; riecht angenehm.

Zimtalkoholformiat: C_6H_5–CH=CH–CH_2–O–COH_3; Siedepunkt 23 = 138° bis 139°; d_0 = 1,086; riecht angenehm.

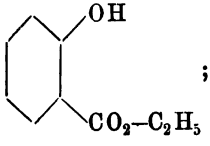
Benzoësäuremethylester: C_6H_5–CO_2–CH_3; Siedepunkt 746,40 = 199,2°; d_0 = 1,1026; riecht angenehm („Niobeöl").

Benzoësäureäthylester: C_6H_5–CO_2–C_2H_5; Siedepunkt 745,5 = 212,9°; d_0 = 1,0657.

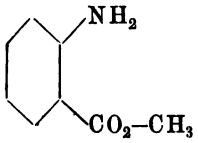
Benzoësäurepropylester: C_6H_5–CO_2–C_3H_7; Siedepunkt (korrigiert) = 229,5°; d_{16} = 1,0316.

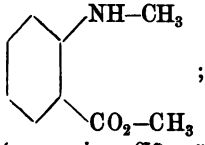
Salicylsäuremethylester: Gaultheriaöl, 

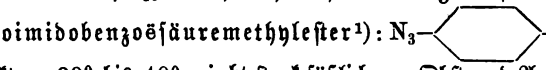
; Siedepunkt 760 = 224°; d_0 = 1,1969.

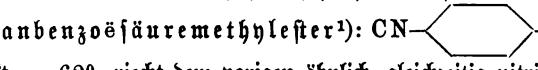
Salicylsäureäthylester: 

; Siedepunkt 730 = 223°; $d_{20,5}$ = 1,1843.

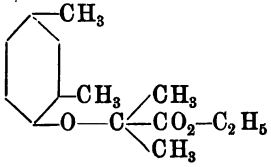
Anthranilsäuremethylester:  ; Schmelzpunkt = 23,5°; Siedepunkt 11 = 127°; d_{26} = 1,163; Geruch erinnert an Orangeblüten.

Methylanthranilsäuremethylester:  ; Siedepunkt 13 = 130° bis 131°; d_{15} = 1,126; riecht dem vorigen Ester ähnlich.

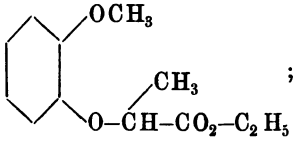
p-Azoimidobenzoësäuremethylester[1]:  ; Schmelzpunkt = 39° bis 40°; riecht stark süßlich, an Obst und Anis erinnernd.

p-Cyanbenzoësäuremethylester[1]:  ; Schmelzpunkt = 62°; riecht dem vorigen ähnlich, gleichzeitig nitrilartig.

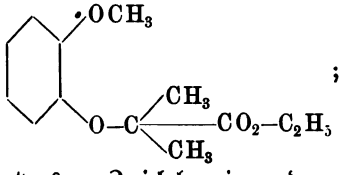
m-Xylen-α-oxy-isobuttersäureäthylester[2]:

 ; Siedepunkt 769 = 255° bis 288°; riecht stechend nach Zwiebeln.

α-Guajakoxypropionsäureäthylester[3]:

 ; Siedepunkt 740 = 272° bis 277°; riecht intensiv zwiebelähnlich.

α-Guajakoxyisobuttersäureäthylester[3]:

 ; Siedepunkt = 272° bis 273°; riecht gewürzig, etwas an Zwiebeln erinnernd.

Zimtsäuremethylester: $C_6H_5-CH=CH-CO_2-CH_3$; Schmelzpunkt 33,4°; Siedepunkt 268°.

---

[1]) Hans Rupe und Karl v. Majewski, Ber. 33, 3401. — [2]) C. A. Bischoff, Ber. 33, 1265. — [3]) Derselbe, Ber. 33, 1393.

Der Nachweis von Estern in einem ätherischen Öle ist unschwer durch Verseifung zu führen. Zur Identifizierung dienen die Spaltungsprodukte, Alkohole und Säuren. Salicylsäureester kann schon an der Eisenchloridreaktion erkannt werden. Zeigt ein Öl blaue Fluoreszenz, so rührt diese wohl immer von Anthranilsäure- oder Methylanthranilsäuremethylester her.

Die Isolierung der Ester gelingt nur selten durch fraktionierte Destillation. Es ist leicht, Methylsalicylat aus dem Gaultheriaöl herauszudestillieren, weil sein einziger Begleiter, das Gaultherylen, viel niedriger siedet. Anthranilsäureester wird vermöge seiner basischen Eigenschaften isoliert[1]). $^1/_2$ ccm des Öles wird mit 1 ccm eines abgekühlten Gemisches von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 bis 6 ccm Äther versetzt. Falls mehr als 1 Proz. des Esters vorhanden ist, wie z. B. im Neroliöle, so fällt er als Sulfat aus, das mit Alkohol und Äther gewaschen und mit Sodalösung zersetzt wird.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, Ester künstlich darzustellen. Dies macht nur dann Schwierigkeiten, wenn der betreffende Alkohol gegen Säuren empfindlich ist. Doch führen die nachstehenden Verfahren in allen Fällen zum Ziel.

1. Die altbekannte Methode, das Gemisch von Alkohol und Säure mit gasförmiger Salzsäure zu sättigen oder mit konzentrierter Schwefelsäure zu erwärmen, hat stets Erfolg, wenn die Komponenten von den Mineralsäuren nicht verändert werden. Es gestattet also namentlich, die niederen Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, auch Amyl-, Hexyl- und Octylalkohol) mit allen Säuren der Methan- und Benzolreihe die überhaupt in Betracht kommen, zu verbinden. Statt der freien organischen Säuren kann auch eines ihrer Alkalisalze in Reaktion gebracht werden. Nach deren Vollendung wird der Ester durch Wasser ausgefällt, mit Sodalösung gewaschen, mit Pottasche oder Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Beispiele: Amylacetat. Ein Gemisch von 1 Tl. Isoamylalkohol, 1 Tl. Eisessig und $^1/_2$ Tl. konzentrierte Schwefelsäure wird auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und in üblicher Weise verarbeitet. Äthylbutyrat. 50 Tle. Alkohol, 80 Tle. Buttersäure und 10 Tle. Schwefelsäure werden auf 80° erwärmt und nach 12 Stunden weiter behandelt. Cocosäther (Cognacöl). Das aus Cocosfett durch Verseifung erhaltene noch feuchte Gemisch höherer Fettsäuren (Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure usw.) wird mit dem halben Gewichte technischen Alkohols übergossen und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die sich am Boden des Gefäßes ansammelnde wässerige Salzsäure wird während des Prozesses entfernt. Die Veresterung der Benzoësäure liefert gute Ausbeuten, die der Salicylsäure gleichfalls, wenn man einen sehr großen Überschuß von Eitelalkohol (zehnfache Menge) anwendet[2]). In reichlicher Menge erhält man den Anthranilsäuremethylester mit Salzsäuregas[3]), desgleichen den Methylanthranilsäuremethylester[4]). Zur Herstellung des ersteren

---

[1]) Hesse, Ber. 32, 2611. — [2]) V. Meyer und Sudborough, Ber. 27, 1581. — [3]) E. und H. Erdmann, D. R.-P. Nr. 110386. — [4]) Schimmel u. Co., Leipzig, D. R.-P. Nr. 122568 vom 20. Juli 1900.

kann man auch Acetylanthranilsäure[1]) verestern und dann die Acetylgruppe durch Erhitzen mit Säuren abspalten. Benzylalkoholchloracetat. In ein Gemisch gleicher Teile Benzylalkohol und Chloressigsäure wird HCl-Gas eingeleitet usw.

Eine ganz wesentliche Verbesserung erfuhr die Methode durch Emil Fischer und Arthur Speier.[2]) in neuerer Zeit. Sie fanden, daß schon ganz geringe Mengen HCl-Gas (etwa 3 Proz. des Alkohols) oder konzentrierte Schwefelsäure (etwa 10 Proz.) genügen, um die Veresterung mit sehr befriedigendem Resultate durchzuführen. Man hat dann außer der Vereinfachung den Vorteil, den größten Teil des Alkohols abdestillieren und wiedergewinnen zu können, bevor man den Ester mit Wasser abscheidet. Man kocht 50 Tle. Benzoesäure und 100 Tle. absoluten mit 3 Proz. HCl versehenen Alkohol zwei Stunden lang: Ausbeute etwa 76 Proz. Ersetzt man die Salzsäure durch 10 Proz. H_2SO_4, so erhält man eine Ausbeute von 90 Proz.

Fettsäureester der Terpenalkohole (Terpineol, Linalool, Geraniol, Borneol, Menthol usw.) bilden sich auch ohne Anwendung von Wärme, wenn man die Alkohole oder die betreffenden Fraktionen der ätherischen Öle (Linaloe-, Lavendel-, Geranium-, Palmarosa-, Citronell-, Koriander-, Petitgrain-, Pfefferminzöl usw.) mit Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propionsäure) unter Zusatz von wenig Mineralsäure (H_2SO_4, HCl) behandelt[3]).

2. In einzelnen Fällen, besonders, wenn man die Ester der so reaktionsfähigen Ameisensäure gewinnen will, genügt es, den Alkohol mit der wasserfreien Säure längere Zeit stehen zu lassen. Geraniolformiat[4]) und Nerolformiat[5]). Man mischt gleiche Teile Alkohol und Säure. Verarbeitung nach 24 Stunden.

3. Man erhitzt den Alkohol mit dem betreffenden Säureanhydrid (etwa $1^1/_2$ fache Menge), eventuell unter Zusatz von Natriumacetat. Die Methode dient besonders zum Aufbau der Acetylester der Terpenalkohole, des Geraniols[6]), Citronellols[7]), Nerols[8]), der Cyklohexanole[9]), gestattet aber auch den der übrigen Fettsäureester (z. B. des Geraniols). Die Dauer des Erhitzens ist begrenzt. Terpineol liefert bei 45 Minuten langem Kochen 84 Proz. Ausbeute an Acetylester, während sie bei zweistündigem Erhitzen auf 78 Proz. heruntergeht (Schimmel u. Co.). Jedes Erwärmen kann man vermeiden, wenn man die Acetylierung unter Zusatz von Pyridin vornimmt. Der Alkohol wird mit einem Gemisch von 120 Tln. Essigsäureanhydrid und 880 Tln. wasserfreiem Pyridin übergossen. Die Reaktion verläuft meist quantitativ[10]).

Statt der einfachen sind die gemischten Säureanhydride[11]) mit Vorteil zur

---

[1]) E. und H. Erdmann, D. R.-P. Nr. 113942 vom 1. Januar 1899. — [2]) Ber. 28, 3252. — [3]) Julius Bertram, D. R.-P. Nr. 80711. — [4]) F. Tiemann und R. Schmidt, Ber. 29, 907. — [5]) H. v. Soden und O. Zeitschel, Ber. 36, 267. — [6]) Bertram und Gildemeister, Journ. f. pr. Chem., N. F. 49, 189. — [7]) Tiemann und Schmidt, Ber. 29, 907. — [8]) v. Soden und Zeitschel, Ber. 36, 267. — [9]) Knövenagel, Ann. 289, 141; 297, 113. — [10]) A. Verley und Fr. Bölsing, Ber. 34, 3354. — [11]) D. R.-P. Nr. 113165 vom 8. Juni 1899.

Synthese von Ameisensäureestern zu brauchen. Bei der Reaktion von Ameisen-essig(Propionsäure)anhydrid mit dem Alkohol wird die höhere Fettsäure frei. Darstellung der Capryl-, Benzyl-, Bornyl-, Menthyl-, Terpineol-, Cinnamyl- und Hexyl-formiate[1]).

4. Man läßt ein Säurechlorid auf die Natriumverbindung des Alkohols einwirken. Darstellung der Buttersäure- und Valeriansäureester der isomeren Alkohole, $C_{10}H_{18}O$. Diese brauchen nicht rein vorzuliegen, da man die Terpene, die ihnen in ätherischen Ölen beigesellt sind, durch Destillation entfernen kann[2]). Die aus dem Säurechlorid stammende Salzsäure kann auch durch Pyridin gebunden werden [Geranioleſter!][3]).

5. Ein Alkylchlorid, -bromid oder -jodid wird mit dem Alkalisalz einer Säure erhitzt. Gewinnung von Benzylacetat aus Benzylchlorid und Natriumacetat[4]) (Eisessig als Verdünnungsmittel), von p-Isobutylbenzylacetat[5]) (Alkohol als Verdünnungsmittel), von Methylanthranilsäuremethylester[6]) aus anthranilsaurem Alkali und 2 Mol. Halogenmethyl.

6. Die wichtige Überführung von Terpenen in Ester ist bereits bei den Alkoholen besprochen worden.

7. Aldehyde können durch Behandlung mit Zinkstaub in Eisessiglösung direkt zu den Estern der zugehörigen Alkohole reduziert werden, Phenylacetaldehyd z. B. zum Acetylphenyläthylalkohol[7]). Möglich, daß dieses Verfahren technische Bedeutung erlangt, um billige, natürlich vorkommende Aldehyde in die entsprechenden Alkohole zu verwandeln.

Die Isomerisierung der Geranioleſter zu Cyklogeranioleſtern siehe bei den Alkoholen.

Über Acetylencarbonsäureester und ihre Umwandlungsprodukte siehe die Patente von Charles Moureu[8]). Der Erfinder erhält aus den Natriumsalzen von Heptin-1 und Octin-1 durch Einwirkung von Kohlensäure die Heptin- bzw. Octincarbonsäure, deren Ester als Riechstoffe Verwendung finden können. Durch alkoholische Kalilauge werden die beiden Säuren ($C_5H_{11}C\equiv C-CO_2H$ bzw. $C_6H_{13}C\equiv C-CO_2H$) in die Ketosäuren $C_5H_{11}-CO-CH_2-CO_2H$ bzw. $C_6H_{13}CO-CH_2-CO_2H$ verwandelt, deren Ester Riechstoffen einen abgerundeteren Geruch erteilen sollen.

Zum Anthranilsäuremethylester gelangt man auch durch Reduktion des o-Nitrobenzoesäureesters[9]) oder durch Behandlung von Phtalimid[10]) mit

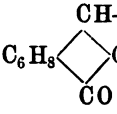
[1]) Auguſt Béhal, Ann. Chim. Phys. [7] 20, 411; D. R.-P. Nr. 115 334 vom 8. Juni 1899. — [2]) M. Otto und A. Berley, E. P. Nr. 18509 vom 29. September 1894. — [3]) H. und E. Erdmann, Journ. f. pr. Chem., N. F. 56, 14; Ber. 31, 356; vgl. Alfred Einhorn und Friedrich Hollandt, Ann. 301, 95. — [4]) Ed. Seelig, Journ. f. pr. Chem., N. F. 39, 157. — [5]) Berley, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 19, 67. — [6]) Schimmel u. Co., D. R.-P. Nr. 122 568 vom 20. Juli 1900. — [7]) v. Soden u. W. Rojahn, Ber. 33, 1720. — [8]) D. R.-P. Nr. 133 631 vom 8. Januar 1901; D. R.-P. Nr. 132 802 vom 8. Januar 1901. — [9]) D. R.-P. Nr. 120 120 vom 24. November 1898. — [10]) D. R.-P. Nr. 139 218 vom 1. Juli 1902.

unterchlorigsaurem Natron in alkalisch-alkoholischer Lösung. (Ausbeute 80 Proz. der Theorie, wenn man die Reaktion durch Zusatz von $^1/_2$ Mol. CaO unterstützt).

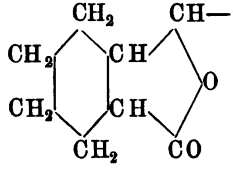
Die Ester höherer aliphatischer Alkohole sind noch nicht genügend für Riechzwecke berücksichtigt worden.

Lactone.

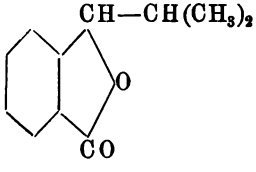
Alicyklische Lactone:

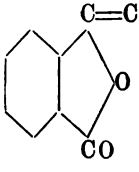
Sedanolid (Tetrahydrobutylphtalid): $C_{12}H_{18}O_2$;  ; Siedepunkt 17 = 185°; riechendes Prinzip des Sellerieöles.

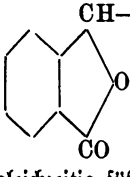
Sedanonsäure (Schmelzpunkt = 113°) **-anhydrid:** $C_{12}H_{16}O_2$; ; riecht nach Sellerie.

n-Butylhexahydrophtalid (o-Oxamylhexahydrobenzoesäure (Schmelzpunkt = 131°) -anhydrid): $C_{12}H_{18}O_2$;  ; riecht sellerieartig.

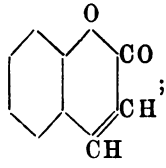
Aromatische Lactone:

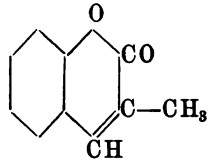
Isopropylphtalid: $C_{10}H_{12}O_2$;  ; riecht nach Sellerie.

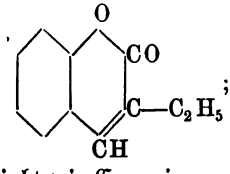
Isopropylidenphtalid: $C_{10}H_{10}O_2$;  ; Schmelzpunkt = 96°; riecht nach Sellerie.

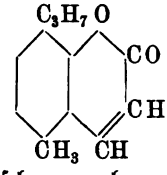
Butylphtalid: $C_{12}H_{14}O_2$;  ; Siedepunkt 15 = 177° bis 178°; riecht nach Sellerie und gleichzeitig süßlich.

Methyl-tert-butylphthalid[1]): $C_{13}H_{16}O_2$; $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>\!O$;
Schmelzpunkt = 85,5°; Siedepunkt = 275°; riecht schwach nach Benzaldehyd.

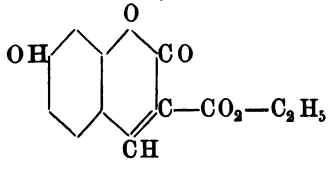
Cumarin: $C_9H_6O_2$;  ; Schmelzpunkt = 67°; Siedepunkt = 290° bis 290,5°; riecht charakteristisch nach Heu; Träger des Waldmeistergeruchs.

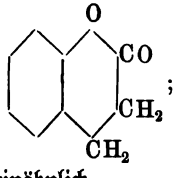
Methylcumarin[2]): $C_{10}H_8O_2$;  ; Schmelzpunkt = 90°; Siedepunkt = 292,5°; riecht wie Cumarin.

Äthylcumarin[3]): $C_{11}H_{10}O_2$;  ; Schmelzpunkt = 70° bis 71°; Siedepunkt 299°; riecht wie Cumarin.

Thymocumarin: $C_{13}H_{14}O_2$;  ; Schmelzpunkt = 53°; Siedepunkt = 220° bis 230°; riecht sehr angenehm, an Thymol und Cumarin erinnernd.

Umbelliferon-α-carbonsäureäthylester: $C_{12}H_{10}O_5$;

 ; riecht wie Cumarin.

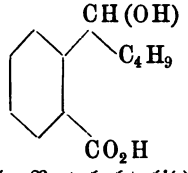
Melilotin: $C_9H_8O_2$;  ; Schmelzpunkt = 25°; Siedepunkt = 272°; riecht cumarinähnlich.

[1]) Baur, Ber. 31, 1344. — [2]) Perkin, Journ. of the chemical society 39, 439. [3]) Derselbe, Ann. 147, 233.

Von Lactonen sind nur die Riechstoffe des Sellerieöles und die Glieder der Cumaringruppe beachtenswert.

1. Riechstoffe des Sellerieöles [Sedanolid und Sedanonsäureanhydrid] [1]).

Der Destillationsrückstand des Sellerieöles wird zur Entfernung von Phenolen und Säuren mit $2^1/_2$ prozentiger Kalilauge ausgeschüttelt. Behandelt man das Öl nunmehr mit 10 prozentiger Sodalösung, so wird von dieser nur Sedanonsäure angenommen. Ungelöst bleibt Sedanolsäurelacton, das nach dem Destillieren und nochmaliger Behandlung mit Soda in warmer Kalilauge gelöst wird. Aus der ausgeätherten und filtrierten Lösung wird Sedanolsäure (Schmelzpunkt = 88° bis 89°) durch Säuren ausgefällt. Sie geht beim Erhitzen in ihr Lacton, Sedanolid, über, das in freiem Zustande in der Pflanze vorkommt. Sowohl Sedanonsäureanhydrid wie Sedanolid geben bei der Reduktion mit Natriumamalgam dieselbe o-Oxyamylhexahydrobenzoesäure, deren Anhydrid wiederum der Selleriegeruch anhaftet. Diese Säure wird durch Permanganat zur o-Oxyamylbenzoesäure,



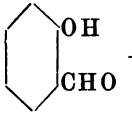
(Schmelzpunkt = 71° bis 72°), oxydiert. Ihr Lacton (n-Butylphtalid) besitzt denselben Geruch wie die verwandten Substanzen.

Auch das rein synthetisch durch Kondensation von Brenzweinsäure mit Phthalsäureanhydrid gewonnene Isopropylidenphtalid [2]) und namentlich sein Reduktionsprodukt, Isopropylphtalid, riechen nach Sellerie.

2. Cumaringruppe.

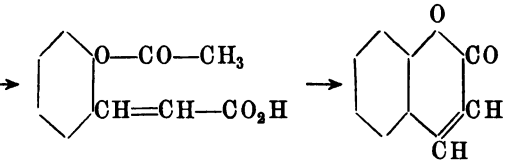
Cumarin, der Geruchsträger des Waldmeisters (Asperula odorata), der Toncabohne (Dipterix odorata), der Fahamblätter, auch im Steinklee (Melilotus officinalis) und in einigen anderen Pflanzen vorkommend, kann aus ihnen durch Auskochen mit 80 prozentigem Alkohol extrahiert werden. Aus dem eingedampften Safte der Blätter des Riesenklees (Melilotus vulgaris) wird der Riechstoff vorteilhaft mit Äther ausgeschüttelt. Ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial ist ferner Hirschzunge (Liatris odoratissima). Cumarin wird durch seinen charakteristischen Geruch stets leicht identifiziert.

Am besten wird Cumarin künstlich mittels der Perkinschen Reaktion aufgebaut [3]). Man erhitzt 3 Tle. Salicylaldehyd, 5 Tle. Essigsäureanhydrid und 4 Tle. wasserfreies Natriumacetat mehrere Stunden gelinde, fällt durch Wasser Acetcumarsäure (Schmelzpunkt = 146°) aus und führt sie durch Destillation in Cumarin über:

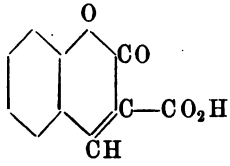


$+ (CH_3CO)_2O$

[1]) Giacomo Ciamician und P. Silber, Ber. 30, 492, 501, 1419, 1424, 1427. — [2]) Roser, Ber. 17, 2777; Gabriel, Ber. 11, 1678. — [3]) Perkin, Ber. 8, 1599; Tiemann und Herzfeld, Ber. 10, 284.



. Oder man kondensiert Salicylaldehyd mit Malonsäure (in Eisessig- oder Pyridinlösung) zu Cumarin-



carbonsäure[1]), (Schmelzpunkt = 187°), die beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung glatt das Lacton liefert. Die homologen Cumarine sind ihrer geringeren Riechkraft wegen wenig geschätzt. Sie werden entweder durch die Perkinsche Synthese oder durch Kondensation der entsprechenden Phenole mit Äpfelsäure erhalten[2]) (Thymocumarin). In letzterem Falle bildet sich, da man mit konzentrierter Schwefelsäure kondensiert, intermediär der Aldehyd, $CHO–CH_2–CO_2H$, der wohl in seiner tautomeren Form $OH–CH=CH–CO_2H$ mit dem Phenol reagiert. Auffallenderweise hat der komplizierter zusammengesetzte Umbelliferon-α-carbonsäureäther einen starken Cumaringeruch. Man läßt ein Gemisch molekularer Mengen Resorcylaldehyd und Malonsäureäther unter Zusatz von etwas Piperidin ein bis zwei Tage lang ruhig stehen. Der Ester scheidet sich als Kristallbrei ab und wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert[3]).

Melilotin (Dihydro-o-cumarsäurelacton) kann aus Melilotus officinalis oder besser durch Reduktion von Cumarin dargestellt werden[4]). Andererseits kann es durch Behandlung mit Brom zu Cumarin regeneriert werden.

Aldehyde.

Aliphatische Aldehyde:

n-Octylaldehyd: $C_7H_{15}–CHO$; Siedepunkt 10 = 60° bis 63°; d_{15} = 0,827.

n-Nonylaldehyd: $C_8H_{17}–CHO$; Siedepunkt 13 = 80° bis 82°; d_{15} = 0,8277.

n-Decylaldehyd: $C_9H_{19}–CNO$; Siedepunkt 15 = 97° bis 98° Siedepunkt 755 = 207° bis 208°; d_{15} = 0,828.

Citral, Geranial: Dimethyl-2,6-octadien-2,6-al-8; $C_{10}H_{16}O$; $(CH_3)_2C=CH–CH_2–CH_2–C(CH_3)=CH–CHO$; Siedepunkt 760 = 228° bis 229°; d_{15} = 0,8977; n_D^{15} = 1,4931; Träger des Citronengeruchs.

---

[1]) Stuart, Journ. of the chemical society 49, 366. — [2]) Pechmann, Ber. 17, 929 und 1647. — [3]) H. v. Pechmann und Erdmann Graeger, Ber. 34, 385. — [4]) Tiemann und Herzfeld, Ber. 10, 286; Zwenger, Ann., Suppl., 5, 122.

Citral a: Siedepunkt 12 = 110° bis 112°; d_{20} = 0,8898; n_D = 1,4891.

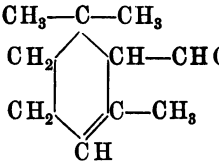
Citral b: Siedepunkt 12 = 102° bis 104°; d_{19} = 0,888; n_D = 1,49001.

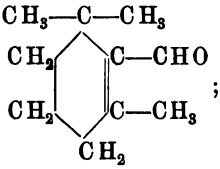
Citronellal: Dimethyl-2,6-okten-2-al-8; $C_{10}H_{18}O$; $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!CH(CH_3)\!-\!CH_2\!-\!CHO$: Siedepunkt 760 = 205° bis 208°; $d_{17,5}$ = 0,8538; $n_D^{17,5}$ = 1,4481; riecht citralähnlich.

Menthocitronellal: $C_{10}H_{18}O$; riecht nach Apfelsinen.

Dimethyl-2,6-octien-2,5-al-8: $C_{10}H_{16}O$; $(CH_3)_2\!-\!C\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH\!=\!C(CH_3)\!-\!CH_2\!-\!CHO$; Siedepunkt = 225° bis 230°

Alicyklische Aldehyde:

α-Cyklocitral: $C_{16}H_{16}O$;  ; Siedepunkt 20 = 90° bis 95°; d = 0,925 bis 0,93.

β-Cyklocitral: $C_{10}H_{16}O$;  ; Siedepunkt 15 = 95° bis 100°; d_{15} = 0,959; n_D^{15} = 1,497 15. Geruch erinnert an Carvon.

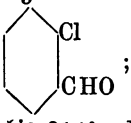
Cyklolinaloenaldehyd: $C_8H_{16}\!=\!CH\!-\!CHO$; Siedepunkt 15 = 83° bis 84°; d = 0,904; Geruch erinnert an Citronen und Pfefferminz.

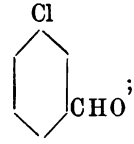
Cyklogeraniolenaldehyd.

Camphenylanaldehyd: $C_{10}H_{16}O$; $C_8H_{14}\!=\!CH\!-\!CHO$; Schmelzpunkt = 70°; Siedepunkt 14 = 96°; riecht angenehm.

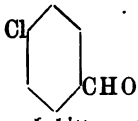
Aromatische Aldehyde:

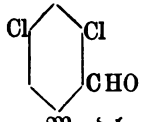
Benzaldehyd: $C_6H_5\!-\!CHO$; Schmelzpunkt = — 26°; Siedepunkt 760 = 178,3°; d_0 = 1,0636; Träger des Bittermandelölgeruchs.

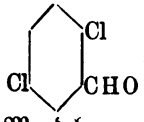
o-Chlorbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = — 4,5° bis — 3°; Siedepunkt = 213° bis 214°; d_8 = 1,29; riecht nach bitteren Mandeln, in der Wärme stechend.

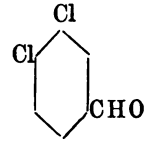
m-Chlorbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 17° bis 18°;

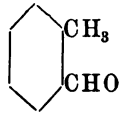
Siedepunkt = 210,5° bis 211,5°; d_{15} = 1,2497; riecht nach bitteren Mandeln, in der Wärme stechend.

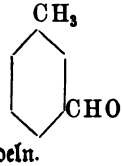
p-Chlorbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 47,5°; Siedepunkt = 213° bis 214°; riecht nach bitteren Mandeln, in der Wärme stechend.

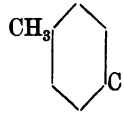
2,4-Dichlorbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 70° bis 71°; riecht charakteristisch nach bitteren Mandeln.

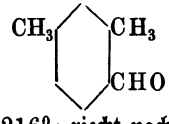
2,5-Dichlorbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 57° bis 58°; riecht angenehm nach bitteren Mandeln.

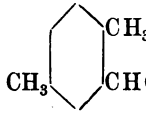
3,4-Dichlorbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 43° bis 44°; Siedepunkt = 247° bis 248°; riecht nach bitteren Mandeln.

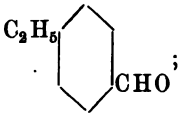
o-Tolylaldehyd:  ; Siedepunkt = 200°; riecht nach bitteren Mandeln.

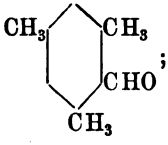
m-Tolylaldehyd:  ; Siedepunkt = 199°; d_0 = 1,037; riecht nach bitteren Mandeln.

p-Tolylaldehyd:  ; Siedepunkt = 204°; riecht pfefferartig.

1,3-Dimethylbenzaldehyd:  ; Schmelzpunkt = — 8° bis — 9°; Siedepunkt = 215° bis 216°; riecht nach bitteren Mandeln.

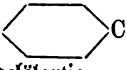
p-Dimethylbenzaldehyd:  ; Siedepunkt 10 = 100°.

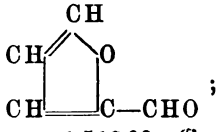
p-Äthylbenzaldehyd:  ; Siedepunkt = 221°; Geruch erinnert an Cuminaldehyd.

1,3,5-Trimethylbenzaldehyd:  ; Siedepunkt = 235° bis 240°; riecht nach bitteren Mandeln.

p-**Cuminaldehyd**, Cuminol: $(CH_3)_2$–CH CHO; Siedepunkt = 237°; d_0 = 0,9832; riecht eigenartig.

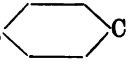
Cymolaldehyd: $(CH_3)_2$–CH(4)–C_6H_3<$^{CH_3\,(1)}_{CHO}$; Siedepunkt 10 = 120°; riecht angenehm nach bitteren Mandeln und Citronen.

Isobutylbenzaldehyd: $(CH_3)_2$–CH–CH_2  CHO; Siedepunkt 25 = 125°; d_0 = 0,986; riecht bittermandelölartig.

Furfurol:  ; Siedepunkt 742 = 160,5° bis 160,7°; d_4^{20} = 1,1594; μ_α = 1,51862. Geruch erinnert an Benz- und Zimtaldehyd.

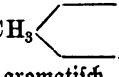
Phenylacetaldehyd: C_6H_5–CH_2–CHO; Siedepunkt = 190° bis 194°; d = 1,085; riecht charakteristisch angenehm.

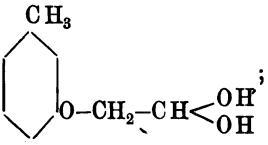
Hydratropaaldehyd: C_6H_5–CH<$^{CH_3}_{CHO}$; Siedepunkt 716 = 203° bis 204°.

p-Äthylphenylacetaldehyd: C_2H_5  CH_2–CHO; Öl; riecht wie Cuminaldehyd.

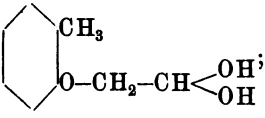
p-Methylhydratropaaldehyd: CH_3 CH<$^{CH_3}_{CHO}$; Siedepunkt = 222° bis 223°; d_{13} = 0,9941; riecht pfefferminzartig.

Phenoxylpropionaldehyd: C_6H_5–O–CH<$^{CH_3}_{CHO}$; Siedepunkt 16 = 99° bis 101°; riecht intensiv aromatisch.

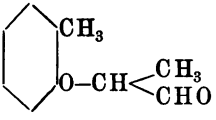
p-Kresoxylacetaldehydhydrat: CH_3  O–CH_2–CH<$^{OH}_{OH}$; Schmelzpunkt = 65°; riecht durchdringend aromatisch.

m-Kresoxylacetaldehydhydrat:  ; Schmelz-

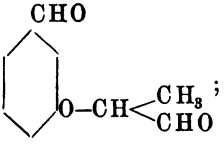
punkt = 57°; riecht durchdringend.

o-Kresoxylacetaldehydhydrat:  ; Schmelz-

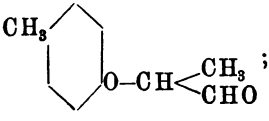
punkt = 74°; riecht durchdringend.

o-Kresoxylpropionaldehyd:  ; Siedepunkt 13

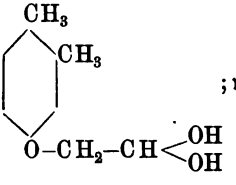
= 105° bis 107°.

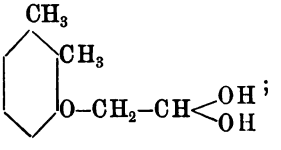
m-Kresoxylpropionaldehyd:  ; Siedepunkt 18

= 119° bis 120°.

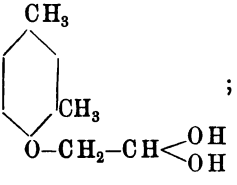
p-Kresoxylpropionaldehyd:  ; Siedepunkt

13 = 109° bis 110°.

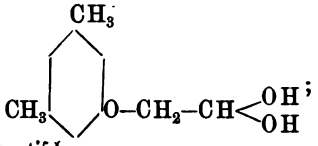
o-Xylenoxylacetaldehydhydrat:  ; riecht intensiv.

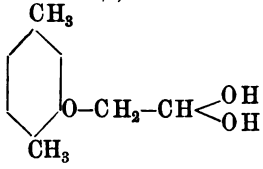
v-o-Xylenoxylacetaldehydhydrat:  ;

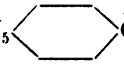
Schmelzpunkt = 75°; riecht intensiv.

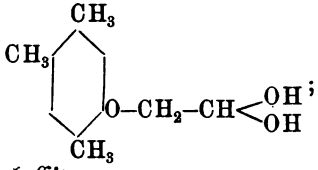
m-Xylenoxylacetaldehydhydrat:  ; Schmelz-

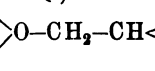
punkt = 62°; riecht nach Citronen.

s-m-Xylenoxylacetaldehydhydrat:  ; Schmelzpunkt = 68°; riecht durchdringend aromatisch.

p-Xylenoxylacetaldehydhydrat:  ; Schmelzpunkt = 63° bis 64°; riecht aromatisch.

p-Äthylphenoxylacetaldehydhydrat: C_2H_5  $O-CH_2-CH<^{OH}_{OH}$; Schmelzpunkt = 49°; riecht durchdringend nach Citronen.

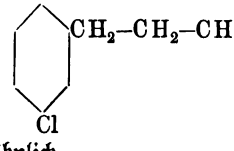
ψ-Cumenoxylacetaldehydhydrat:  ; Schmelzpunkt = 81°; riecht durchdringend nach Citronen.

p-Isopropylphenoxylacetaldehydhydrat: $(CH_3)_2-CH$  $O-CH_2-CH<^{OH}_{OH}$; riecht intensiv.

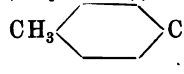
Zimtaldehyd: $C_6H_5-CH=CH-CHO$; Schmelzpunkt = — 7,5°; Siedepunkt 20 = 128° bis 130°; d_4^{24} = 1,0497; μ_α = 1,60852; Träger des Zimtgeruchs.

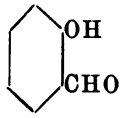
α-Methylzimtaldehyd: $C_6H_5-CH=C<^{CH_3}_{CHO}$; Siedepunkt 100 = 150°; riecht ganz ähnlich wie Zimtaldehyd.

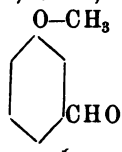
Hydrozimtaldehyd: $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHO$; Siedepunkt = 208°; sehr charakteristischer, äußerst angenehmer, an Flieder und Jasmin erinnernder Geruch.

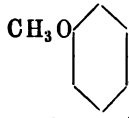
m-Chlorhydrozimtaldehyd:  ; Siedepunkt = etwa 240°; Geruch dem vorigen ähnlich.

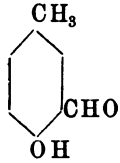
α-Methylhydrozimtaldehyd: $C_6H_5-CH_2-CH<^{CH_3}_{CHO}$; Siedepunkt = 226° bis 227°; Geruch dem des Hydrozimtaldehyds ähnlich.

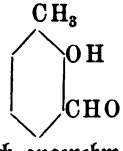
p-Methylhydrozimtaldehyd: CH_3  CH_2-CH_2-CHO; Geruch dem des vorigen ähnlich.

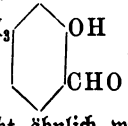
Salicylaldehyd:  ; Erstarrungspunkt = — 20°; Siedepunkt = 196,5°; $d_{18,5}$ = 1,1731; Geruch angenehm gewürzhaft.

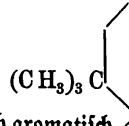
m-Methoxybenzaldehyd:  ; Siedepunkt = 230°; d_4^{20} = 1,1187; n_D = 1,5530; Geruch angenehm.

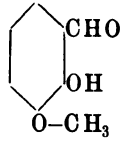
Anisaldehyd, Aubepine:  ; Schmelzpunkt = 0°; Siedepunkt korr. = 248°; d_{18} = 1,1228; riecht aromatisch, nach blühendem Weißdorn.

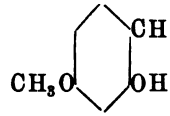
p-Homosalicylaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 56°; Siedepunkt = 217° bis 218°; Geruch streng, erinnert an Salicyl- und Benzaldehyd.

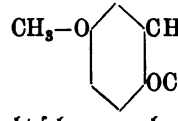
o-Homosalicylaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 17°; Siedepunkt = 208° bis 209°; Geruch angenehm, ähnelt dem des Salicylaldehyds.

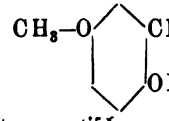
m-Homosalicylaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 54°; Siedepunkt = 222° bis 223°; riecht ähnlich wie Salicylaldehyd, stark an Benzaldehyd anklingend.

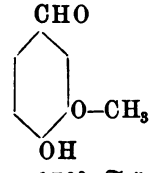
Tert. Butylsalicylaldehyd:  ; Siedepunkt 729 = 251° bis 252°; d_{20} = 1,039; Geruch aromatisch, an Salicylaldehyd erinnernd.

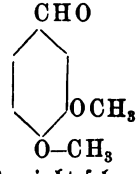
m-Methoxysalicylaldehyd:  ; Siedepunkt = 264° bis 268°; riecht deutlich wie Vanillin.

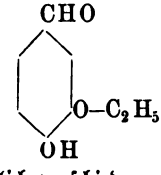
p-Methoxysalicylaldehyd:  ; Siedepunkt = 60° bis 62°; riecht äußerst charakteristisch, angenehm aromatisch.

Dimethylresorcylaldehyd:  ; Schmelzpunkt 68° bis 69°; Siedepunkt 10 = 165°; riecht sehr angenehm, an Heliotrop erinnernd.

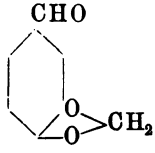
m-Methoxysalicylaldehyd:  ; Schmelzpunkt = 4°; Siedepunkt = 247° bis 248°; riecht aromatisch.

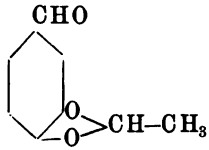
Vanillin, Protokatechualdehydmethyläther:  ; Schmelzpunkt = 81,5°; Siedepunkt = 285°; Siedepunkt 15 = 170°; Träger des Vanillegeruchs.

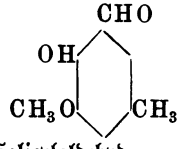
Methylvanillin:  : Schmelzpunkt = 42° bis 43°; Siedepunkt = 280° bis 285°; riecht sehr angenehm, weniger stark und anders als Vanillin.

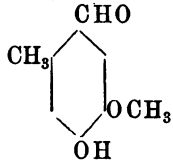
Protokatechualdehydäthyläther:  ; Schmelzpunkt = 78°; riecht dem Vanillin ähnlich, aber deutlich verschieden.

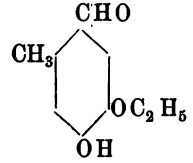
Piperonal, Heliotropin, Protokatechualdehydmethylenäther:

 ; Schmelzpunkt = 37°; Siedepunkt = 263°; Geruch charakteristisch, erinnert an Vanillin, Cumarin und deutlich an Benzaldehyd.

Homopiperonal:  ; Schmelzpunkt = 51,5°; Siedepunkt = 296° bis 299°; Geruch erinnert an den des Piperonals.

m-Homo-o-salicylaldehydmethyläther:  ; Siedepunkt 270° bis 275°; Geruch erinnert deutlich an Salicylaldehyd.

Homovanillin:  ; Schmelzpunkt = 165°.

Methylprotokatechualdehyläthyläther:  ; Schmelzpunkt = 91°; Geruch vanilleähnlich, sehr beständig und anhaftend.

Die Aldehyde sind die bemerkenswerteste Gruppe der Riechstoffe. Ihre wichtigsten Glieder sind im Pflanzenreiche anzutreffen. Ihre Reaktionsfähigkeit ist die Ursache, daß sie auf den mannigfachsten Wegen nachgewiesen und durch zahlreiche Derivate charakterisiert werden können. Ihre Fähigkeit, sich mit Alkalibisulfiten zu vereinigen, ermöglicht eine schnelle und quantitative Isolierung aus Naturprodukten und Trennung von indifferenten Körpern. Wissenschaftliches und praktisches Interesse haben den Ausbau synthetischer Darstellungsmethoden auf eine Höhe gebracht, die in keiner anderen chemischen Gruppe zu beobachten ist.

Der Nachweis der Aldehyde gestaltet sich meist sehr einfach. Da man sie in kleinsten Mengen mit Bisulfitlösung von Fremdkörpern trennen kann, so führt vielfach ihr eigenartiger Geruch auf die richtige Spur. Liegt ein Gemisch mehrerer Aldehyde oder von Aldehyden und Ketonen vor, dann muß ein kristallisierter Abkömmling hergestellt werden. Dies ist um so leichter, als gewisse Reagentien auf Ketone nicht einwirken. Man kann die Reaktionen, die zur Identifizierung von Aldehyden dienen, in zwei Klassen einteilen. Die Aldehydgruppe kondensiert sich mit einem Ammoniak- oder mit einem Methanderivat, beidenfalls unter Wasseraustritt. Die Reaktionen der ersten Art führen zu Oximen oder Hydrazonen, die der zweiten zu den verschiedenartigsten Kondensationsprodukten, unter denen die β-Naphtocinchoninsäuren die wichtigsten sind.

Erste Gruppe. Die Aldehyde werden mit Hydroxylamin in Wechselwirkung gebracht. Folgende Art der Ausführung ist empfehlenswert: Man löst den Aldehyd in dem drei- bis fünffachen Volumen 90prozentigem Alkohol, fügt etwas mehr als die berechnete Menge gepulvertes Hydroxylaminhydrochlorat und ein äquivalentes Quantum Natriumbicarbonat hinzu. Man läßt 24 Stunden stehen oder erwärmt einige Stunden auf 50° bis 60° und fällt das Oxim durch Wasser aus. Benzaldoxim schmilzt bei 37°, Trimethylbenzaldoxim bei 127°, Cuminaldoxim bei 58°, Phenylacetaldoxim bei 97° bis 98°, Zimtaldoxim bei 138,5°, Hydrozimtaldoxim bei 93° bis 94,5°, Furfuraldoxim bei 89°, Phenoxypropionaldoxim bei 110°, p-Kresoxyacetaldoxim bei 99°, o-, m- und p-Kresoxypropionaldoxim bei 113° bis 114°, bzw. bei 103° und bei 90° bis 91°, s-m- bzw. v-o-Xylenoxyacetaldoxim bei 100,5° bzw. 106°, p-Äthylphenoxyacetaldoxim bei 104°, Salicylaldoxim bei 57°, Anisaldoxim bei 64°, Vanillinaldoxim bei 117°, Piperonalaldoxim bei 104°. Citralaldoxim siedet bei 143° bis 145° bei 12 mm Druck.

Der Aldehyd wird mit Phenylhydrazin oder p-Bromphenylhydrazin kondensiert. Die Reaktion mit den Basen ist so heftig, daß man gut tut, ein Verdünnungsmittel, z. B. Alkohol, hinzuzufügen. p-Phenylhydrazinsulfosäure liefert auffallenderweise Additionsprodukte, die leicht zersetzlich, wenig charakteristisch sind und nicht in normale Phenylhydrazone übergeführt werden können[1]). Benzalphenylhydrazon schmilzt bei 156°, Cuminolphenylhydrazon bei 127° bis 129°, Phenylacetaldehydphenylhydrazon bei 58°, Salicylaldehydphenylhydrazon bei 142° bis 143°, Anisaldehydphenylhydrazon bei 120° bis 121°, Vanillinphenylhydrazon bei 105°, Piperonalphenylhydrazon bei 102° bis 103°, Furfurolphenylhydrazin bei 97° bis 98°, o-, m- und p-Homosalicylaldehydphenylhydrazon bei 97° bzw. 136° (168°) und 149°.

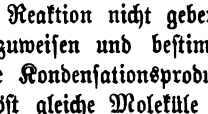
Die Semicarbazone der Aldehyde sind nach der Formel x–CH=N–NH–CO–NH_2 zusammengesetzt. Da sie häufig in mehreren Formen, die wahrscheinlich stereoisomer sind, existieren, so sind sie nicht immer charakteristisch. Man verdünnt den Aldehyd mit Alkohol oder Eisessig und versetzt die Lösung mit Semicarbazidhydrochlorat und Natriumacetat. Das Semicarbazon kristallisiert alsdann aus. Citralsemicarbazon: Man mischt 5 Tle. Citral mit 30 Tln. Eisessig und einer konzentrierten Lösung von 4 Tln. Semicarbazidhydrochlorat. Zuerst scheidet sich eine Verbindung vom Schmelzpunkt 164° aus (aus Methylalkohol mehrmals umkristallisiert), aus der Mutterlauge ein Isomeres vom Schmelzpunkt 171°. Ein Gemisch beider schmilzt zwischen 130° und 171°. Sie entsprechen zwei von Tiemann[2]) a und b genannten Citralen. Citronellalsemicarbazon[3]) schmilzt bei 84° (Blättchen aus Chloroform und Ligroin), α- und β-Cyklocitralsemicarbazon bei 206° bzw. 166° bis 167°, o-, m- und p-Homosalicylaldehydsemicarbazon bei 241°, 210° und 238°, Phenoxypropionaldehydsemicarbazon bei 161,5°, p- und o-Kresoxyacetaldehyd-

[1]) H. Biltz, A. Mané und Fr. Sieden, Ber. 35, 2000. — [2]) Ber. 31, 3331 und 32, 115. — [3]) Tiemann und Schmidt, Ber. 30, 34; Tiemann, Ber. 31, 3307.

semicarbazon bei 177° bzw. 151°, m- und p-Kresoxypropionaldehydsemicarbazon bei 161° bzw. 152°; v-o-Xylenoxyacetaldehydsemicarbazon bei 184°, p-Äthylphenoxyacetaldehydsemicarbazon bei 173°, p-Isopropylphenoxyacetaldehydsemicarbazon bei 127° bis 128°.

Semioxamazid, NH_2–CO–CO–NH–NH_2, Schmelzpunkt 220° bis 221°, mag manchmal zur Identifizierung von Aldehyden gute Dienste leisten. Doch liegen die Schmelzpunkte der Derivate häufig zu hoch, um ein sicheres Erkennungsmittel zu sein. Zur Darstellung schüttelt man die etwa 30° warme Lösung des Reagens mit dem Aldehyd [1]). Das Semioxamazid des Benzaldehyds schmilzt bei 264°, des Zimtaldehyds bei 274°, des Salicylaldehyds bei 255°, des Citrals bei 190° bis 191°, des Furfurols unscharf bei 264°. Alle diese Körper werden durch Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Komponenten zerlegt.

Die Thiosemicarbazone der Aldehyde, X–CH=N–NH–CS–NH_2, geben mit Schwermetallverbindungen Salze, aus denen die Aldehyde leicht regenerierbar sind [2]). Die Quecksilbersalze sind kristallisiert und in heißem Wasser löslich, die Kupfer- und Silbersalze amorph und unlöslich. Die Silbersalze lassen sich unzersetzt trocknen, müssen aber tunlichst vor Licht geschützt werden. Die Salze werden in Alkohol oder Äther suspendiert und durch Salzsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Thiosemicarbazon des Citrals schmilzt bei 107° bis 108°, des Citronellals bei 54° bis 55° (aus Ligroin oder Alkohol), des Benzaldehyds bei 160°, des Salicylaldehyds bei 231°, des Zimtaldehyds bei 123°, des Vanillins bei 196° bis 197°, des Piperonals bei 185° (aus 50prozentigem Alkohol), des Isopropylphenoxyacetaldehyds bei 95°.

Zweite Gruppe. Eine spezifische Reaktion der Aldehyde — an der allerdings noch Stickstoff teilnimmt — ist ihre Kondensation mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure zu α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren [3]). Sie verläuft nach der Gleichung: X–CHO + CH_3–CO–CO_2H + $C_{10}H_7$–NH_2 = $2H_2O$ + 2H + $C_{10}H_6$  , welche die Erklärung dafür liefert, daß Ketone die Reaktion nicht geben können, gestattet, kleinste Mengen von Aldehyden nachzuweisen und bestimmte Aldehyde aus einem Gemisch herauszuarbeiten. Die Kondensationsprodukte anderer Basen sind weniger charakteristisch. Man löst gleiche Moleküle Brenztraubensäure, Aldehyd (event. eine hinreichende Menge ätherisches Öl) und β-Naphtylamin in Eitelalkohol und kocht etwa drei Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten kristallisiert die Säure aus. Sie wird mit Äther gewaschen. In manchen Fällen ist es angebracht, sie in verdünntem Ammoniak zu lösen, von indifferenten Körpern zu trennen und durch Säuren wieder in Freiheit zu setzen.

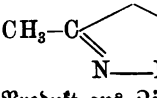
---

[1]) Wilhelm Kerp und Karl Unger, Ber. 30, 585. — [2]) C. Neuberg und W. Neimann, Ber. 35, 2049; Martin Freund und Alfred Schander, Ber. 35, 2602. — [3]) O. Doebner, Ber. 27, 352 und 2020; Ann. 249, 110.

Niemals darf Brenztraubensäure im Überschuß angewandt werden, weil sie dann für sich allein mit β-Naphthylamin reagiert — indem sie Acetaldehyd abspaltet — und die bei 310° schmelzende α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure liefert. Die Naphtocinchoninsäuren sind in Wasser, Eitelalkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter in heißem Sprit. Ihre Chlorhydrate kristallisieren gut aus einer heißen Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure. Sie sind citronengelb bis braun gefärbt und leicht dissociierbar. Die Naphtocinchoninsäure des n-Octylaldehyds schmilzt bei 234°, des Nonylaldehyds bei 234°, des n-Decylaldehyds bei 237°, des Citrals bei 197° (200°), des Citronellals bei 235°, des Menthocitronellals bei 214° bis 215°, des Benzaldehyds bei 296°, des Zimtaldehyds bei 305°, des Furfurols bei 275° (große hellgelbe Nadeln), des Salicylaldehyds bei 226° (große, farblose Kristalle), des Anisaldehyds bei 283° (farblose, prismatische Kristalle), des Cuminols bei 255° (gelbe Nadeln), des Vanillins bei 288° (citronengelbe, prismatische Kristalle), des Piperonals bei 292° (kleine, gelbe Kristalle). Einige Schwierigkeiten macht der Nachweis des Citronellals[1]) neben Citral in ätherischen Ölen. Sicher gelingt er nur, wenn von dem ersteren Aldehyd mindestens 10 Proz. im Gemische vorliegen. Die Schärfe der Reaktion wird dadurch beeinträchtigt, daß neben der Citral-β-naphtocinchoninsäure stets die β-Methylnaphtocinchoninsäure (Schmelzpunkt 310°) und ihr bei 230° bis 232° schmelzendes β-Naphtalid mit auskristallisieren, und daß die Ausbeute an Citralverbindung nur 50 Proz. der Theorie beträgt.

Glatter verläuft die **Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigsäure**[2]), die besonders zur Identifizierung von Citral und Citronellal verwertet werden kann. Man schüttelt 5 g des Aldehyds mit 2,75 g Cyanessigsäure und einer 10prozentigen Lösung von 2 Mol. NaOH unter Kühlung, säuert dann an und äthert die Citryliden- bzw. Citronellidencyanessigsäure aus $\left(C_9H_{15}-CH=C<\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}\right.$ bzw. $C_9H_{17}-CH=C<\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}\left.\right)$. Erstere bildet derbe, gelbe Kristalle (aus Benzol-Ligroin) vom Schmelzpunkt 122°, letztere Tafeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 137° bis 138°.

Aldehyde reagieren ferner leicht mit **Malonäther**, mit **Dimethylhydroresorcin** und mit **1-Phenyl-3-methylpyrazolon**. Die Reaktionsprodukte aller dieser Substanzen können unter Umständen zur Feststellung bestimmter Aldehyde dienen. Die Verbindung von Phenylmethylpyrazolon mit Benzaldehyd, durch Erhitzen des Gemisches der Bestandteile gewonnen,



, schmilzt bei 106° bis 107°, das entsprechende Produkt aus Zimtaldehyd bei 159°, aus Anisaldehyd bei 130°, aus Cuminol bei 160°, aus Vanillin bei 174°, aus Piperonal bei 166° bis 167°, aus Furfurol bei 111° bis 112°[4]).

---

[1]) Tiemann, Ber. 31, 3324. — [2]) Strebel vgl. Tiemann, Ber. 31, 3329; 32, 824. — [3]) Knorr, Ann. 238, 179. — [4]) Vgl. J. Tambor, Ber. 33, 864.

Benzalbisdimethylhydroresorcin [1]) schmilzt bei 193°.

Besondere Eigentümlichkeiten ermöglichen ferner die Identifizierung des Citrals — es wird in Jonon verwandelt, das am Geruch erkannt wird — und des Furfurols, das mit Xylidin oder β-Naphtylamin in Eisessiglösung die bekannte blaurote Färbung liefert [2]).

Die Isolierung der Aldehyde aus ätherischen Ölen und anderen Naturprodukten macht meist keinerlei Schwierigkeiten. Das ätherische Öl oder der Pflanzenextrakt wird mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt. Scheidet sich eine schwerlösliche Bisulfitverbindung aus, so wird sie abgesaugt, mit Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen und durch gelindes Erwärmen mit Säuren, Alkalien oder Alkalicarbonaten zersetzt. Kristallisiert keine Verbindung aus, so wird die Bisulfitlösung behufs Entfernung von Nichtaldehyden ausgeäthert und dann wie oben zersetzt. Auf folgende Punkte muß Obacht gegeben werden: Das Ausschütteln des Öles mit Bisulfitlösung muß mehrmals wiederholt werden, wenn man den Aldehyd quantitativ gewinnen will. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert die Reaktion, die aber oft längere Zeit zur Vollendung erfordert. Manche Bisulfitverbindungen sind in Wasser leicht, in überschüssiger konzentrierter $NaHSO_3$-Lösung dagegen nicht löslich. Aldehyde, die eine doppelte Bindung in offener Kette enthalten, wie Zimtaldehyd, Citral und Citronellal, lagern $NaHSO_3$ an die Doppelbindung an und geben unter gewissen Bedingungen Sulfosäuren, aus welchen sich der Aldehyd nicht mehr regenerieren läßt. So liefert Zimtaldehyd in der Kälte die normale Verbindung $C_6H_5-CH=CH-CH<^{OH}_{SO_3Na}$, in der Wärme dagegen $C_6H_5-C_2H_3(SO_3Na)-CH<^{OH}_{SO_3Na}$. Letztere spaltet beim Erwärmen mit Alkalien den Aldehyd ab. Mit Säuren entsteht dagegen die nicht spaltbare Zimtaldehydsulfosäure [3]). Ähnlich verhält sich Citral [4]). Bleibt seine normale schwerlösliche Natriumbisulfitverbindung, $C_9H_{15}-CH<^{OH}_{SO_3Na}$, längere Zeit mit überschüssiger Bisulfitlauge in Berührung, so löst sie sich auf. Das Na-Salz der entstandenen Sulfosäure, $C_{10}H_{17}(SO_3Na)_2CHO$, regeneriert mit Alkali (nicht Alkalicarbonat!) den Aldehyd. Durch Erhitzen der normalen Verbindung mit Wasser wird eine nicht mehr zerlegbare Dihydrosulfosäure gebildet. Am Citronellal kann man ein analoges Verhalten beobachten [5]). Freie schweflige Säure isomerisiert Citronellal [6]). Es empfiehlt sich daher, bei der Isolierung der beiden olefinischen Aldehyde die Gegenwart überschüssiger SO_2 zu vermeiden, die Reaktion unter Kühlung durchzuführen und die auskristallisierten $NaHSO_3$-Verbindungen sofort wieder zu zerlegen.

Die Fähigkeit mancher nichtaldehydischer Körper, Zimtalkohol, Zimtsäure,

[1]) D. Vorländer und O. Strauß, Ann. 309, 348 ff. — [2]) E. Erdmann, Journ. f. pr. Chem., N. F. 56, 143. — [3]) Heusler, Ber. 24, 1805. — [4]) Tiemann und Semler, Ber. 26, 2710; Tiemann, Ber. 31, 3310. — [5]) Tiemann, Ber. 31, 3305. — [6]) Ber. 31, 3297.

Geraniol, Citronellol, $NaHSO_3$ beim Kochen mit der Lauge zu addieren[1]), wird wohl niemals zu Verwechslungen Anlaß geben.

Mittels des beschriebenen Verfahrens wird Cuminaldehyd aus Römisch-Kümmelöl isoliert, Salicylaldehyd aus dem Öle der Spiräaarten, Zimtaldehyd aus Cassia- oder Ceylonzimtöl und Vanillin aus dem ätherischen Extrakt der Vanilleschote.

Man ist manchmal vor die Aufgabe gestellt, aus einem ätherischen Öle mehrere Aldehyde oder Aldehyde und Ketone herauszuarbeiten und sie zu trennen. Trennung von Citral und Citronellal[2]): 40 g Citral und 10 g Citronellal werden mit einer Lösung von 350 g kristallisiertem Natriumsulfit und 125 g Natriumbicarbonat sechs Stunden geschüttelt. Es scheiden sich 14 g Citronellalnatriumbisulfit fest aus, gleich 84 Proz. der Theorie. Das Filtrat wird mit Natronlauge zersetzt und liefert 95 Proz. des anderen Aldehyds. Trennung von Citral, Citronellal, Methylheptenon und indifferenten Körpern: Citral wird dem Gemisch durch Schütteln mit einer 10prozentigen Lösung von Natriumsulfit unter Zusatz von $NaHCO_3$ entzogen. Das Filtrat scheidet auf Zusatz einer Lösung von 350 g Natriumsulfit und 62,5 g Natriumbicarbonat in 1000 Tln. Wasser alles Citronellal als normale $NaHSO_3$-Verbindung ab. Methylheptenon wird alsdann durch verdünnte käufliche Natriumbisulfitlauge als Doppelverbindung zum Auskristallisieren gebracht.

Julien Flatau und Henri Labbé[3]) gründeten eine Trennung des Citrals vom Citronellal auf die Beobachtung, daß die Baryumbisulfitverbindung des letzteren in Wasser nicht, die des ersteren aber leicht löslich ist. Nach Tiemann ist das Verfahren unbrauchbar. Immerhin könnte es bei sorgfältiger Ausarbeitung wohl zu befriedigenden Resultaten führen.

Über Citral seien hier noch einige Worte gestattet. Jedes aus einem ätherischen Öle oder künstlich erhaltene Citral besteht aus zwei stereoisomeren Modifikationen[4]) a und b. Ihnen entsprechen zwei Semicarbazone vom Schmelzpunkt 164° (a) bzw. 171° (b), zwei Cyanessigsäurederivate vom Schmelzpunkt 122° bzw. 94° und zwei Oxime vom Siedepunkt 12 = 143° bis 145° bzw. Siedepunkt 11 = 136° bis 138°. Beide Citrale können zu Aceton und Lävulinsäure oxydiert und durch Kochen mit Pottaschelösung zu Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten werden und verhalten sich gegen Bisulfit völlig gleich. Sowohl bei der Spaltung ihrer labilen Sulfosäuren wie ihrer Semicarbazone findet ein teilweiser Übergang von a und b ineinander statt, so daß stets wieder ein Gemisch resultiert. Schüttelt man 1 kg der kristallisierten Citralnatriumbisulfitverbindung mit 3 Liter Wasser, in dem 500 g calcinierte Soda gelöst sind, und 1 Liter Äther innerhalb einer Stunde einige Male durch, so gehen 300 g reines Citral a in den Äther hinein[5]). Dieses kondensiert sich anderseits schneller mit Cyanessigsäure als Citral b. Schüttelt man deshalb 200 g Citral mit einer Lösung von 110 g Cyanessigsäure und 40 g Natron

---

[1]) H. Labbé, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 21, 1077. — [2]) Tiemann, Ber. 32, 812. — [3]) D. R.-P. Nr. 101540 vom 22. Februar 1898; Bull. [3] 19, 1012. — [4]) Tiemann, Ber. 33, 877. — [5]) Derselbe, Ber. 32, 117.

in 600 g Wasser bis zur Mischung, wozu etwa drei Minuten erforderlich sind, und äthert sofort aus, so erhält man etwa 7 bis 8 Proz. ungebundenen Aldehyd, der die reine Modifikation b darstellt.

Ein neues Verfahren[1]) zur Isolierung von Aldehyden hat sich die Firma v. Heyden, Radebeul, patentieren lassen. Aldehyde bilden schwerlösliche Niederschläge mit den Erdalkalisalzen aromatischer Amidocarbonsäuren oder Amidosulfosäuren. So wird Citral aus Lemongrasöl und Zimtaldehyd aus Cassiaöl durch sulfanilsauren Baryt gefällt. Cuminaldehyd aus Cuminöl durch naphtionsauren Kalk (schwefelgelber Kristallbrei), Citronellal aus dem Öle von Eucalyptus maculata durch naphtylaminsulfosaures Baryum (grünlichgelbe Kristallmasse). Auch m-amidobenzoesaures Baryum wird angewandt. Die Niederschläge spalten bei der Behandlung mit Dampf den Aldehyd wieder ab. Die zurückbleibende Salzlösung kann sofort wieder benutzt werden. Selten ist ein Zusatz von Säuren zur Zerlegung der Salze erforderlich.

Aus den Thiosemicarbazonen (siehe vorher) wird der Aldehyd durch verdünnte Säuren, durch Wasserdampf oder Behandlung mit Phtalsäureanhydrid frei gemacht.

Es ist selbstverständlich, daß diese Isolierungsmethoden auch zur Reinigung synthetischer Aldehyde Anwendung finden. Man kann z. B. mittels des Heydenschen Prozesses Benzaldehyd von Toluol und Salicylaldehyd von Phenol trennen.

Die künstliche Darstellung der Aldehyde ist in jüngster Zeit um so viel neue und wichtige Methoden erweitert worden, daß es aus rein praktischen Gründen zweckmäßig ist, eine Reihe von Verfahren in einer Gruppe zusammenzufassen.

a) Zersetzung von Benzylidenchloriden.

1. Benzylidenchlorid wird mit Wasser oder Alkalilauge im Autoklaven erhitzt: Darstellung von Benzaldehyd und Substitutionsprodukten. Sie gelingt auch ohne Anwendung von Druck, wenn man Kalkmilch zur Zersetzung nimmt oder gewisse Kontaktsubstanzen, wie Ferrobenzoat[2]) oder metallisches Eisen[3]) dem Gemisch hinzufügt.

2. Man erhitzt das Benzylidenchlorid (z. B. o- oder m-Chlorbenzylidenchlorid[4]) mit entwässerter Oxalsäure auf etwa 155°: $ClC_6H_4–CHCl_2 + CO_2H–CO_2H = ClC_6H_4–CHO + 2HCl + CO + CO_2$.

3. Man rührt das substituierte Benzylidenchlorid mit der vierfachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure (5 Proz. SO_3) einige Stunden um. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen (Darstellung von Di- und Trichlorbenzaldehyden, von o-Chlorbenzaldehyd[5]).

[1]) D. R.-P. Nr. 124229 vom 2. September 1900. — [2]) P. Schultze, D. R.-P. Nr. 82927 vom 12. Juni 1894. — [3]) Derselbe, D. R.-P. Nr. 85493 vom 10. September 1895. — [4]) Erdmann und Schwechten, Ann. 260, 55; Erdmann und Kirchhoff, Ann. 247, 368. — [5]) Erdmann und Schwechten, Ann. 260, 68, 72; Seelig, Ann. 237, 147, 149; H. Erdmann, Ann. 272, 152.

b) Oxydation von Kohlenwasserstoffen und ihren kernsubstituierten Derivaten. Diese Klasse umfaßt alle Verfahren, welche bezwecken, die Seitengruppe $-CH_3$, $-CH_2-CH=CH_2$ und $-CH=CH-CH_3$ zur Aldehydgruppe $-CHO$ zu oxydieren. Das Ausgangsmaterial bilden außer Kohlenwasserstoffen auch Phenoläther.

1. Das berühmte Verfahren von Etard[1]) gestattet eine direkte und meist glatte Oxydation von Benzolhomologen zu den entsprechenden Aldehyden. Es gelingt sicher nur bei methylierten Benzolen[2]). Der Kohlenwasserstoff vereinigt sich mit 2 Mol. Chromylchlorid zu einer losen Additionsverbindung, die mit Wasser in Chromsäure und den Aldehyd zerfällt. Man muß beide Reagentien mit viel Schwefelkohlenstoff (5- bis 10fache Menge) verdünnen, die Temperatur stets unter dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs halten und mit dem jedesmaligen Zusatz von Chromylchlorid warten, bis die rote Flüssigkeit sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlages entfärbt hat. Dieser wird abgesaugt, schnell und sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in Wasser, in dem zur Zerstörung der freiwerdenden Chromsäure schweflige Säure gelöst ist, eingetragen. Isolierung auf üblichem Wege[3]). Durch Etardierung erhält man Benzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, die drei Tolylaldehyde, Phenylacetaldehyd aus Äthylbenzol, p-Äthylphenylacetaldehyd aus Diäthylbenzol, p-Methylhydratropaaldehyd aus Cymol u. a. m.

Bredt[4]) läßt auf 40,8 g Campher, gelöst in 400 g Schwefelkohlenstoff, 95 g Chromylchlorid, gelöst in 950 g Schwefelkohlenstoff, einwirken: „Camphenylanaldehyd", den Etard schon in Händen gehabt hat.

2. Ein zweites Verfahren führt gleichfalls durch direkte Oxydation der methylierten Benzole zu Aldehyden. Als Oxydationsmittel wirken fein verteilter Braunstein, am besten regeneriertes Mangansuperoxyd[5]) und verdünnte Schwefelsäure. Es ist praktisch, aber nicht unbedingt nötig, einen Überschuß des Kohlenwasserstoffes dem Prozesse auszusetzen. Dieser kann so reguliert werden, daß eine weitergehende Oxydation des Aldehyds zur Säure nicht stattfindet. Man rührt z. B. 90 g o-Xylol (in Portionen zu 5 g) mit 300 g Schwefelsäure ($d = 1{,}53$) und 70 g Mangansuperoxyd in der Kälte zusammen, gießt dann auf Eis usw.: Ausbeute an o-Tolylaldehyd = 37 Proz. 500 g ψ-Cumol liefern 50 g Dimethyl-1,2-benzaldehyd-4 neben 300 g unangegriffenen Kohlenwasserstoff[6]). Das MnO_2 kann durch Nickel- oder Kobaltoxyd ersetzt und die Schwefelsäure fortgelassen werden[7]). Aus Toluol erhält man schon bei Wasserbadtemperatur Benzaldehyd, aus o-Nitrotoluol o-Nitrobenzaldehyd, der während der Operation mit Dampf abgeblasen wird. Das durch den Prozeß entstehende Nickeloxydul wird durch Hypochloritlösung regeneriert.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. [5] **22**, 252. — [2]) v. Miller und Rhode, Ber. **23**, 1079. — [3]) Vgl. auch Bornemann, Ber. **17**, 1465. — [4]) Ann. **310**, 112; vgl. auch Etard. — [5]) Soc. chim. des Usines du Rhône etc., D. R.-P. Nr. 101 221 und Nr. 107 722. — [6]) H. Fournier, Compt. rend. **133**, 634. — [7]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 127 388.

3. Gleichzeitige Oxydation und Acetylierung der Methylgruppe[1]). Man löst den Kohlenwasserstoff in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure und oxydiert bei 5° bis 12° mit fester Chromsäure. Aus o-Nitrotoluol: o-Nitrobenzaldehyddiacetat, $NO_2-C_6H_4-CH(O-C_2H_3O)_2$, Schmelzpunkt = 87° bis 88°. Aus Acetyl-p-kresol: p-Oxybenzaldehydtriacetat, Schmelzpunkt = 93° bis 94°. Die Abspaltung der Acetyle wie üblich!

4. Oxydation von Styrol und Derivaten[2]). Behandelt man Styrol in alkoholischer Lösung mit Jod, Jodkalium und Quecksilberoxyd, so scheidet sich ein schweres Öl (vermutlich $C_6H_5-CHJ-CH_2OH$) aus, das durch Silbernitrat in Phenylacetaldehyd verwandelt wird. Die Ausbeute scheint gut zu sein. Das Verfahren hat nur theoretisches Interesse.

5. Oxydation von Allyl- und Propenylverbindungen. Drei der wertvollsten Aldehyde, Anisaldehyd, Piperonal und Vanillin werden aus Propenylverbindungen, Anethol, Isosafrol, Isoeugenol, im großen gewonnen. Die Oxydation der Allylderivate verläuft viel weniger glatt. J. L. Novarine[3]) benutzt Chromylchlorid, um Eugenol zum Vanillin abzubauen, und es ist sehr beachtenswert, daß durch Erhitzen von Eugenol mit gelbem oder rotem Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung eine Ausbeute von 23 Proz. an Aldehyd erzielt wird[4]).

Unvergleichlich bessere Resultate ergibt aber die Oxydation von Isoverbindungen, für die die Gruppe $-CH=CH-CH_3$ charakteristisch ist.

Anisaldehyd[5]): Man schüttelt einen Teil Anethol oder Anisöl mit einer erkalteten Lösung von 2 Tln. Kaliumbichromat in 3 Tln. Schwefelsäure und 8 bis 8,5 Tln. Wasser. Sobald die heftige Reaktion beendet ist, verdünnt man mit $^1/_2$ Vol. Wasser und destilliert unter stetem Ersatz des verdampfenden Wassers. Aus dem Destillat wird der Aldehyd in bekannter Weise isoliert und gereinigt.

Piperonal[6]): 5 Tle. Isosafrol werden mit einer Mischung von 25 Tln. Kaliumbichromat, 8 Tln. Schwefelsäure und 80 Tln. Wasser oxydiert. Ausbeute 4 Tle. Bisulfitverbindung.

Vanillin: In die kochende Lösung von Isoeugenol in überschüssiger Alkali- oder Erdalkalilauge wird gelöschtes Natriumsuperoxyd (also Natriumsuperoxydhydrat) so lange eingetragen, bis kein Schäumen mehr beobachtet wird[7]). Eine 15prozentige alkalische Isoeugenollösung wird als Anodenflüssigkeit bei etwa 60° elektrolysiert (Dichte = 13 Atm., Spannung = 5 Vol.). Als Kathodenflüssigkeit dient irgend ein alkalisches Medium (Soda, Pottasche,

---

[1]) Joh. Thiele und Ernst Winter, Ann. 311, 353, D. R.-P. Nr. 121788. — [2]) J. Bougault, Compt. rend. 130, 1766; 131, 528; und Ann. de chim. et de phys. [7] 25, 483. — [3]) Amer. Pat. Nr. 365918 vom 29. August 1895 und Nr. 365919 vom 29. August 1895. — [4]) Pum, D. R.-P. Nr. 92466. — [5]) Rossel, Ann. 151, 28. — [6]) Ciamician und Silber, Ber. 23, 1160. — [7]) Haarmann und Reimer, Holzminden, D. R.-P. Nr. 93938.

Natron, Kali usw.[1]). Die Ausbeuten an Vanillin nach den beiden Verfahren sind mir nicht bekannt.

Im allgemeinen ist es erforderlich, die Hydroxylgruppe des Isoeugenols durch andere Gruppen zu schützen, bevor man zur Oxydation schreitet. Nur dann kann man die bestmögliche Ausbeute erzielen. Man stellt z. B. Acetylisoeugenol[2]) dar, indem man das Phenol mit Essigsäureanhydrid einer Temperatur von 130° bis 135° aussetzt, oder andere Säurederivate, indem man es mit dem entsprechenden Säurechlorid (z. B. Benzoylchlorid) und Alkalilauge schüttelt, ferner Benzylisoeugenol[3]), Methylenbisisoeugenol[4]), anorganische Säureabkömmlinge[5]), indem man Thionyl-, Sulfuryl- oder Phosphoroxychlorid auf eine alkalische Isoeugenollösung einwirken läßt, Isoeugenoldi- oder trinitrophenoläther[6]), indem man das Phenol mit α-Chlordinitrobenzol bzw. Pikrylchlorid in alkalisch-alkoholischer Lösung erwärmt, Isoeugenolmandelätherſäure[7]) aus Phenylchlor- oder bromessigsäure. Durch alle diese Verbindungen erreicht man den Zweck, eine zu weit gehende Oxydation des Moleküls zu verhindern, in mehr oder weniger vollkommener Weise.

Die Oxydierung der Phenoläther wird meist mit Chromsäuremischung bei gelinder Wärme vorgenommen. Doch ist in neuerer Zeit auch Ozon[8]) zu diesem Behuf empfohlen worden. Man läßt die Kaliumbichromatlösung langsam zu dem möglichst fein in verdünnter (etwa zweiprozentiger) Schwefelsäure verteilten Isoeugenolderivat zutropfen, so daß niemals ein Überschuß an Oxydationsmittel vorhanden ist. Die alkalilöslichen Isoeugenolverbindungen werden besser mit Permanganat unter Eiskühlung oxydiert, wobei man das freiwerdende Alkali zeitweilig durch Essigsäure abstumpft.

Den Schluß der Operation bildet die Freilegung des Hydroxyls, die sich gewöhnlich durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erreichen läßt. Die Benzylgruppe wird aus dem Benzylvanillin durch kalte konzentrierte Salzsäure als Benzylchlorid abgespalten[9]) oder in alkoholischer Lösung durch geringe Mengen einer Mineralsäure als Benzyläthyläther[10]). Das Benzylchlorid dient wieder zur Bereitung von Benzylisoeugenol. Um aus dem Methylenbisvanillin den Riechstoff freizumachen, behandelt man es mit Phosphorpentachlorid. Es entsteht ein Chlorderivat der Formel $CCl_2\left(O{-}C_6H_3{<}\begin{matrix}CHCl_2\\OCH_3\end{matrix}\right)^2$, das an Wasser neben Salz- und Kohlensäure Vanillin abgibt[11]). Die Vanillinmandelätherſäure muß mit rauchender Salzsäure unter Druck auf 80° bis 90° erwärmt werden[12]).

---

[1]) v. Heyden, Radebeul bei Dresden, D. R.-P. Nr. 92007. — [2]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 57568 vom 30. Oktober 1890. — [3]) C. F. Boehringer und Söhne, Waldhof bei Mannheim, D. R.-P. Nr. 65937 vom 18. Dezember 1891. — [4]) Périgne, Lesault & Cie., Paris, D. R.-P. Nr. 75264 und 76061 vom 16. Juni 1893. — [5]) A. Einhorn, München, D. R.-P. Nr. 74748 vom 15. Juni 1892. — [6]) Derselbe, D. R.-P. Nr. 74433 vom 1. November 1892. — [7]) Wilhelm Majert in Falkenberg bei Grünau, D. R.-P. Nr. 82924 vom 27. Januar 1894. — [8]) M. Otto und A. Verley, Amer. Pat. Nr. 553039 vom 14. Januar 1896 und Nr. 553593 vom 28. Januar 1896. — [9]) D. R.-P. Nr. 65937. — [10]) D. R.-P. Nr. 86789. — [11]) D. R.-P. Nr. 75264. — [12]) D. R.-P. Nr. 82924.

c) Oxydation von Kohlenwasserstoffen, deren Seitenkette substituiert ist. Es handelt sich um Körper, welchen die Radikale $-CH_2Cl$, $-CH_2Br$, $-CH_2-OH$, $-C_3H_4OH$, $-CH=CH-CO_2H$ und $-CH_2-NH-C_6H_5$ einverleibt sind.

1. Benzylchlorid und Substitutionsprodukte (Cumylchlorid, p-Chor-, o- und m-Methylbenzylchlorid) werden mit wässeriger Bleinitratlösung gekocht. Als Zwischenprodukt wird z. B. Benzylnitrat, $C_6H_3-CH_2-O-NO_2$, beobachtet, das in salpetrige Säure und den Aldehyd zerfällt. Darstellung von Benzaldehyd: Man kocht 5 Tle. Benzylchlorid mit 7 Tln. Bleinitrat und 50 Tln. Wasser. Bildungsweisen von Cuminol, o- und m-Tolylaldehyd und von Isobutylbenzaldehyd[1]) (aus Isobutylbromid).

2. Die Oxydation von Alkoholen, z. B. Benzylalkohol, o-Nitrobenzylalkohol u. a., zu den Aldehyden gelingt gut mit verdünnter Salpetersäure.

Salicin, das Glycosid des o-Oxybenzylalkohols (Saligenins) ist das natürliche Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Salicylaldehyds[2]). Man übergießt ein Gemisch von 3 Tln. Salicin, 3 Tln. Kaliumbichromat und 24 Tln. Wasser mit verdünnter Schwefelsäure (4,5 Tle. konzentrierte H_2SO_4 + 12 Tle. H_2O) und destilliert nach Beendigung der Reaktion unter Ersetzung des übergehenden Wassers. Aus dem Destillat wird der Aldehyd durch Äther gesammelt.

Anhangsweise sei hervorgehoben, daß auch aliphatische und alicyklische Aldehyde analog gewonnen werden können (Citral, Citronellal, Menthocitronellal, Cyklocitral).

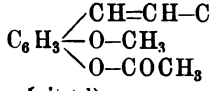
3. Oxydation von Substanzen mit längerer Seitenkette, wie Coniferin, Coniferylalkohol, Ferulasäure und Piperinsäure.

Coniferin, $CHO(CH-OH)_4-CH_2-O-C_6H_3(OCH_3)C_3H_4-OH + 2H_2O$, das Glykosid des Coniferylalkohols, der durch Emulsin aus ihm entsteht, wird wie dieser durch energische Behandlung mit Chromsäuremischung zu Vanillin[3]) oxydiert. Coniferin kann historisches Interesse beanspruchen, weil es lange Zeit das einzige Ausgangsmaterial für den Riechstoff abgab. Man kann den Oxydationsprozeß bei Abwesenheit von Mineralsäuren so vorsichtig leiten, daß der Glycoserest nicht zerstört wird. Man arbeitet in stark verdünnter wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und hydrolisiert dann das Glucovanillin durch Emulsin[4]).

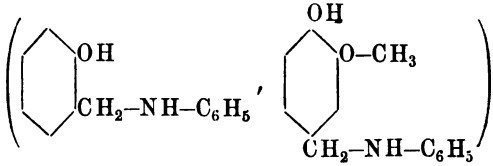
Olivil, $C_{14}H_{16}O_5$, der Hauptbestandteil des Olivenbaumharzes oder sein Acetylderivat wird mit 1 prozentiger Permanganatlösung bei 50° bis 60° zu Vanillin oxydiert[5]). Auch dieses Verfahren wird selbstverständlich nicht mehr ausgebeutet, wie überhaupt jetzt Vanillin nur noch aus Isoeugenol fabriziert wird.

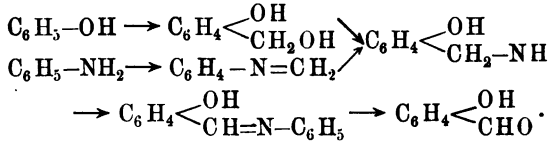
Acetylhomovanillinsäure und Acetylferulasäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_2-CO_2H\\O-CH_3\\O-COCH_3\end{cases}$ und

[1]) Perley, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 19, 67. — [2]) Schiff, Ann. 150, 193. — [3]) Tiemann und Haarmann, Ber. 7, 613. — [4]) Haarmann, D. R.-P. Nr. 27992 vom 28. Januar 1883. — [5]) Dr. August Scheibel, Mailand, D. R.-P. Nr. 33229 vom 17. Januar 1885.


, wurden früher gleichfalls auf den Riechstoff verarbeitet [1]).

4. Durch ein von den Höchster Farbwerken ausgearbeitetes Verfahren [2]) werden Verbindungen vom Typus $C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$ in die leicht zersetzlichen Benzylidenaniline, $C_6H_5-CH=N-C_6H_5$, übergeführt. Der Prozeß entspricht völlig der Oxydation von Benzylchlorid zu Benzaldehyd. Man oxydiert in Acetonlösung mit alkalischen oder neutralen Agentien (Manganaten und Permanganaten der Alkalien oder alkalischen Erden). Dibenzylanilin zerfällt zunächst in Benzaldehyd und Benzylanilin, das gleich weiteroxydiert wird [3]). Das Verfahren wird wohl am meisten für die Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd benutzt, ist aber auch auf die der Oxyaldehyde ausgedehnt worden. Man kondensiert z. B. Formaldehyd mit Phenolen [4]) zu Phenolalkoholen (Saligenin, Vanillinalkohol), diese durch Erhitzen mit Anilin zu substituierten Benzylanilidenen


und oxydiert letztere zu Salicylaldehyd- bzw. Vanillin-anilid. Zu eben jenen Oxybenzylidenaniliden [5]) gelangt man auch, wenn man Anhydroformaldehydanilide mit Phenolen erhitzt (event. bei Gegenwart von Chlorzink oder Alkaliphenolat). Zwei völlig parallel laufende Wege vereinigen sich also und führen zu demselben Ziele:



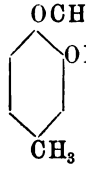
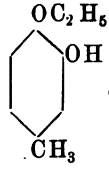
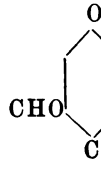
d) Verfahren zur direkten Einführung der Aldehyd- (Aldimid-, Aldoxim-) gruppe in eine Verbindung der aromatischen Reihe.

Die Aldehydierung aromatischer Substanzen wird durch geschickte Verwendung einfachster Methanderivate (Chloroform, Kohlenoxyd, Blausäure, Formaldehyd, Ameisensäure) ermöglicht.

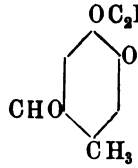
1. Reimersches Verfahren. Phenole werden in alkalischer Lösung mit Chloroform erhitzt. Die Aldehydgruppe tritt in die o-Stellung zum Hydroxyl ein. Die Isomeren der p-Reihe entstehen in untergeordneter Menge als Neben-

---

[1]) Anton Meißner, Olmütz, D. R.-P. Nr. 17107 vom 4. Dezember 1880. — [2]) D. R.-P. Nr. 91503 und 92084. — [3]) Höchster Farbwerke, D. R.-P. Nr. 110173. — [4]) Manasse, Ber. 27, 2411; L. Lederer, Journ. f. pr. Chem., N. F. 50, 223. — [5]) Höchster Farbwerke, D. R.-P. Nr. 109498 vom 13. März 1898.

produkte. Nur die o-Phenolaldehyde, nach dieser Methode ausnahmslos erhältlich, haben Riechstoffcharakter. Salicylaldehyd[1]): Einem Gemisch von 10 Tln. Phenol, 20 Tln. Natronhydrat und 30 Tln. Wasser läßt man bei etwa 50° 15 Tle. Chloroform zutropfen, erwärmt dann noch 30 Minuten und bläst den o-Oxybenzaldehyd mit Dampf ab. Ein sehr beträchtlicher Teil der Carbolsäure verharzt. Die drei Kresole, das ψ-Butylphenol geben analog konstituierte Aldehyde. p-Methoxysalicylaldehyd[2]): Eine Lösung von 5 Tln. Resorcinmonomethyläther in 500 Tln. Wasser und 80 Tln. Natronhydrat wird allmählich mit 80 Tln. Chloroform versetzt und 5 Stunden lang gekocht. Nach dem Ansäuern wird das Aldehydgemisch mit Natriumbisulfitlösung isoliert und mit Wasserdampf destilliert. Nichtflüchtig ist der o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd. Die aus dem Destillat gesammelten Aldehyde werden mit kaltem Ligroin behandelt. α-Resorcyldialdehydmethyläther bleibt ungelöst. β-Resorcyldialdehydmethyläther wird schließlich dem p-Methoxysalicylaldehyd durch heißes Wasser entzogen. Viel einfacher ist die Verarbeitung von Hydrochinonmethyläther auf m-Methoxysalicylaldehyd[3]), weil bei dieser Reaktion keine Isomeren auftreten. Vanillin[4]) und m- oder β-Methoxysalicylaldehyd: Man kocht 5 g Guajakol mit 36 g Natronhydrat, 40 g Chloroform und 600 g Wasser sechs Stunden lang. Das Aldehydgemisch wird bei $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären Druck mit Dampf destilliert. Der o-Aldehyd geht zuerst über. M. C. Traub[5]) hat die Reimersche Synthese dadurch verbessert, daß er in alkoholischer Lösung arbeitet und die Kalilauge (gleichfalls alkoholisch) dem Phenol-Chloroformgemisch nach und nach zugibt. Hierdurch wird der fertige Aldehyd vor Verharzung geschützt und gleichzeitig die Bildung der p-Derivate begünstigt, so daß aus Guajakol fast ausschließlich Vanillin hervorgeht. Guajakoläthyläther liefert ein homologes Vanillin[6]), $C_6H_3\begin{cases}CHO\\OC_2H_5\\OH\end{cases}$, homologe Guajakole, z. B. Isokreosol,  , und Homobrenzkatechinäthyläther,  , die entsprechenden p-Aldehyde[7]):  und

[1]) Tiemann und Reimer, Ber. 9, 824. — [2]) Tiemann und Parrisius, Ber. 13, 2366. — [3]) Tiemann und Müller, Ber. 14, 1990. — [4]) Tiemann und Koppe, Ber. 14, 2021. — [5]) D. R.-P. Nr. 80195 vom 5. April 1894. — [6]) Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin, D. R.-P. Nr. 90395. — [7]) v. Heyden, Radebeul, D. R.-P. Nr. 91170.



. Schließlich kann man, um die Ausbeute an Vanillin zu erhöhen, Guajakol in die o-Carbonsäure überführen — diese Operation verläuft bekanntermaßen sehr glatt —, dann die Aldehydgruppe in die freigebliebene p-Stellung zum Hydroxyl hineinzwingen und durch Erhitzen auf 200° die CO_2-Gruppe wieder abwerfen[1]).

2. Gattermannsches Verfahren[2]). In einen mit Aluminiumchlorid und Kupferchlorür versetzten Kohlenwasserstoff wird ein Strom von Kohlenoxyd und trockenem Salzsäuregas eingeleitet. Die durchstreichende CO-Menge soll doppelt so groß sein wie die der Salzsäure. Die Synthese wird durch die Eigentümlichkeit des Kupferchlorürs, Kohlenoxyd zu binden, ermöglicht. p-Tolylaldehyd: In ein Gemisch von 30 g Toluol, 45 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür wird das Gasgemisch bei 20° bis 25° eingeführt. Bei gutem Rühren dauert die Operation etwa sechs Stunden. Es ist zweckmäßig, das entweichende Gas nochmals zu benutzen. Dann wird die zähflüssige, dunkle Masse auf Eis gegossen und verarbeitet. Ausbeute 20 bis 22 g. Eine Beschreibung der Darstellung von o-, m- und p-Xylylaldehyd[3]) erübrigt sich. Will man Benzaldehyd synthetisieren, so muß man das Aluminiumchlorid durch Aluminiumbromid oder -jodid ersetzen[4]). Ausbeute 85 bis 90 Proz.!

Über p-Äthylbenzaldehyd siehe H. Fournier[5]).

3. Gattermannsches Blausäureverfahren[6]). Das eben beschriebene Verfahren läßt sich nicht auf Phenoläther übertragen, weil diese Kupferchlorür bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid nicht lösen. Ersetzt man aber das Kohlenoxyd durch Blausäure (C=O durch C=NH), so erfährt die Gattermannsche Methode eine außerordentliche Vervollkommnung. Man kann alsdann außer Kohlenwasserstoffen auch Phenoläther, sowie freie ein- und zweiwertige Phenole in den Kreis der Reaktion ziehen. Die Blausäure addiert sich mit Salzsäure zum Chlorid der Imidoameisensäure, NH=CHCl, das mit den aromatischen Substanzen unbeständige kristallinische Chlorhydrate von Aldehydimiden bildet. Sie zerfallen mit Säuren, Alkalien, ja sogar mit Wasser in Salmiak und Aldehyde.

Das Gemisch des Phenoläthers mit der wasserfreien Blausäure wird unter Eiskühlung innerhalb einer halben Stunde mit HCl-Gas gesättigt. Unter

---

[1]) v. Heyden, Radebeul, D. R.-P. Nr. 72600. — [2]) L. Gattermann und J. A. Koch, Ber. 30, 1622; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld, D. R.-P. Nr. 98706. — [3]) Vgl. auch L. Franzesconi und C. M. Mundici, Gaz. chim. ital. 32, II, 467. — [4]) Küchler und Buff, G. m. b. H., Krefeld, D. R.-P. Nr. 126421 vom 14. Dezember 1899.; vgl. A. Reformatski, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 33, 154. — [5]) Compt. rend. 136, 557. — [6]) Ber. 31, 1149; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld, D. R.-P. Nr. 99568,

weiterer Salzsäurezufuhr erwärmt man im Laufe einer Stunde auf 40° und behält diese Temperatur vier bis fünf Stunden bei. Die Ausbeute ist fast quantitativ. So erhält man Anisaldehyd, p-Tolylaldehyd, die drei Xylylaldehyde, aus o-, m- und p-Kresolmethyläther die entsprechenden Aldehyde, aus Brenzkatechindimethyläther Methylvanillin. Die Aldehydgruppe tritt in p-Stellung zum Sauerstoff. Auch die Phenole reagieren sehr glatt[1]), namentlich zweiwertige wie Resorcin. Man kann hier Eiteläther als Verdünnungsmittel nehmen und das Aluminiumchlorid durch Chlorzink ersetzen. Das salzsaure Aldimid scheidet sich als schmierige Masse aus, die nach Beseitigung des Äthers mit Wasser erwärmt wird. Der Resorcylaldehyd[2]) kristallisiert beim Erkalten in langen Nadeln aus. Er ist ein Ausgangsmaterial für den Methoxysalicylaldehyd.

4. Scholls Knallquecksilberverfahren. Knallquecksilber setzt sich mit HCl-Gas zu dem ätherlöslichen Monochlorformaldoxim CHCl=N–OH um. Dieses reagiert leicht mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen und Phenoläthern unter Bildung von Aldoximen, die durch Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden[3]). Um Benzaldehyd zu synthetisieren, muß man ein aus Al_2Cl_6 und $Al_2(OH)_6$ bestehendes Kondensationsmittel dem Benzol hinzufügen und die Temperatur auf 43° bis 45° halten. Die Reinigung des Reaktionsproduktes ist ziemlich kompliziert[4]). Auch die Ausbeute an Resorcylaldehyd ist schlechter als nach dem Gattermannschen Prozeß. Darstellung von Anisaldehyd[5]) usw.

5. Geigysches Verfahren[6]). Man behandelt ein- oder mehrwertige Phenole, die durch Alkyle, Meth- oder Äthoxyl substituiert sein können, mit Formaldehyd und einem aromatischen Hydroxylamin: $C_6H_5–OH + CH_2O + C_6H_5–NH–OH = C_6H_5–N=CH–C_6H_4–OH + 2H_2O$. Darstellung von Resorcylaldehyd, Protokatechualdehyd und Vanillin usw. Die Reindarstellung der Rohaldehyde ist nicht einfach.

6. Anwendung der Ameisensäure zur Herstellung von Aldehyden[7]). Man läßt auf ein Gemisch von Formanilid und Resorcin Phosphoroxychlorid einwirken: Resorcylaldehyd. Folgende Gleichungen veranschaulichen die Reaktion, die gute Ausbeute liefert, aber wenig ausdehnungsfähig ist:

$$3\,C_6H_5–NH–CHO + POCl_3 = 3\,C_6H_5–N=CHCl + H_3PO_4;$$

$$C_6H_5–N=CHCl + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_3(OH)_2–CH=N–C_6H_5 + HCl;$$

$$C_6H_3(OH)_2–CH=N–C_6H_5 + H_2O = C_6H_3(OH)_2–CHO + C_6H_5–NH_2.$$

---

[1]) L. Gattermann und W. Berchelmann, Ber. **31**, 1765; Farbwerke vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld, D. R.-P. Nr. 101333. — [2]) L. Gattermann und M. Köbner, Ber. **32**, 278; D. R.-P. Nr. 106508. — [3]) Roland Scholl, Ber. **32**, 3492; J. H. Ziegler, Zürich, D. R.-P. Nr. 114195 vom 26. Juli 1899. — [4]) R. Scholl und Ernst Bertsch, Ber. **34**, 1441. — [5]) R. Scholl und J. Hilgers, Ber. **36**, 648; R. Scholl und F. Kačer, Ber. **36**, 322; Scholl und A. Kremper, Ber. **36**, 650. — [6]) D. R.-P. Nr. 105798, Basel. — [7]) Otto Dimroth und Rudolf Zoeppritz, Ber. **35**, 995.

e) Indirekte Einführung der Aldehydgruppe durch Vermittelung von Glyoxylsäuren.

1. Verfahren von Bouveault[1]). Kohlenwasserstoffe (Phenoläther) setzen sich mit Äthyloxalylchlorid, C_2H_5–O–CO–COCl, derart um, daß Glyoxylsäureester, C_6H_5–CO–CO_2–C_2H_5, gebildet werden. Sie werden verseift. Die freien Glyoxylsäuren spalten beim Erhitzen entweder Kohlensäure oder Kohlenoxyd ab. Im ersteren Falle entstehen Aldehyde, im letzteren Säuren. Ausführung: Man verdünnt ein molekulares Gemisch von Kohlenwasserstoff und Äthyloxalylchlorid mit Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff, fügt 1 Mol. Al_2Cl_6 hinzu und wäscht die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion successive mit Wasser, verdünnter Säure und Alkalicarbonatlösung. Dann werden die Lösungsmittel abdestilliert. Der Glyoxylsäureester wird in üblicher Weise mit wässeriger Natronlauge verseift. Die Säure wird durch Salzsäure (nicht Schwefelsäure!) in Freiheit gesetzt, mit Äther gesammelt, bei 100° in vacuo getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol umkristallisiert. Erhitzt man sie nicht direkt, sondern bei Gegenwart von Anilin[2]) (Toluidin, Dimethylanilin), so führt ihre Zersetzung ausschließlich zum Aldehyd, der aus seinem Anilid durch 50prozentige Schwefelsäure frei gemacht wird. Freie Phenole oder Säureester der Phenole geben die Bouveaultsche Reaktion nicht. Der Glyoxylsäurerest tritt in die p-Stellung zum Sauerstoff. m- und p-Xylol geben Dimethylbenzaldehyde, Cymol Methylpropylbenzaldehyd, Anisol Anisaldehyd (p-Methoxyphenylglyoxylsäure, Schmelzpunkt = 93°), Veratrol Methylvanillin (Glyoxylsäure, Schmelzpunkt = 135° bis 136°), Dimethylresorcin Dimethylresorcylaldehyd, Schmelzpunkt = 108°).

Erhitzt man die Veratroylcarbonsäure mit 33prozentiger Kalilauge auf 160° bis 170°, so wird ein Methyl abgespalten[3]). Die Vanilloylcarbonsäure, Schmelzpunkt = 133° bis 134°, wird durch Erhitzen[4]), besser aber durch Kochen mit der doppelten Menge Anilin[5]) oder Dimethylanilin (Bouveault) in Vanillin verwandelt.

2. Die Glyoxylsäuren werden auch durch Oxydation geeigneter aromatischer Verbindungen erhalten, so aus Acetomesitylen die Trimethylphenylglyoxylsäure[6]), das Ausgangsmaterial für Trimethylbenzaldehyd. Das aus Aceteugenol oder -isoeugenol gewonnene Vanillin enthält bisweilen größere Mengen von Vanilloylcarbonsäure. Zum Zweck der Trennung[7]) schüttelt man das in Äther gelöste Gemisch mit Wasser und Erdalkalicarbonaten (oder $MgCO_3$, $KHCO_3$, $NaHCO_3$); nur die Säure geht alsdann in Lösung.

f) Darstellung der Aldehyde aus den entsprechenden Säuren. Die gemeinsame Destillation von Erdalkalisalzen der Säure und Formiaten gibt im allgemeinen schlechte Ausbeuten. Am besten wählt man die Baryum-

---

[1]) Compt. rend. 122, 1062, 1543; Bull. [3] 17, 363, 943, 947; Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 356. — [2]) Fabr. de Produits Chim. de Thann et de Mulhouse, D. R.-P. Nr. 94018. — [3]) Bouveault, Bull. [3] 19, 75. — [4]) Haarmann und Reimer, Holzminden, D. R.-P. Nr. 63027 vom 23. Sept. 1891. — [5]) Ch. Gaßmann, Compt. rend. 124, 38. — [6]) Emil Feith, Ber. 34, 3543. — [7]) D. R.-P. Nr. 63027.

salze und nimmt das Erhitzen im luftverdünnten Raume vor. Darstellung von Octyl-, Nonyl- und Decylaldehyd[1]). Aus den Calciumsalzen der betreffenden Säuren wurden Hydrozimtaldehyd, α- und p-Methyl- und m-Chlorhydrozimtaldehyd, alles hervorragende Riechstoffe, gewonnen. Darstellung von 2,6-Dimethyl-2,5-octdienal-8: Methylheptenon, $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–CO–CH_3, wird mittels Phosphorpentachlorid in 6,6-Dichlor-2-methylhepten-2, dieses durch Abspaltung von HCl in 6-Chlor-2-methyl-heptadien-2,5 verwandelt. Durch Kondensation mit Natriummalonsäureäther: 2,6-Dimethyl-2,5-octdiensäure-8-methylsäure-1-diäthylester, $(CH_3)_2C$=CH–CH_2–CH=C$<^{CH_3}_{CH}$//$C(CO_2–C_2H_5)_2$, aus diesem durch Verseifung und Abspaltung von CO_2: 2,6-Dimethyl-2,5-octdiensäure-8 (Siedepunkt 12 = 160°), $(CH_3)_2C$=CH–CH_2–CH=C$<^{CH_3}_{CH_2}$–CO_2H, deren Baryumsalz durch Kondestillation mit Baryumformiat in vacuo in den Aldehyd 2,6-Dimethyl-2,5-octdien-8-al, $(CH_3)_2C$=CH–CH_2–CH=C$<^{CH_3}_{CH_2}$/CHO, übergeht[2]). Er ist mit Citral isomer. Der Aldehyd verdient Interesse, wenngleich der Weg zu ihm etwas weit ist. In obiger Synthese kann der Malonäther durch Acetessigester oder Cyanessigester ersetzt werden[3]). Die weitere Verarbeitung muß dann entsprechend modifiziert werden.

Die Dioxybenzaldehyde sind ein sehr geschätztes Ausgangsmaterial für geruchskräftige Aldehyde. Es ist bereits ausgeführt worden, daß sie 1. durch die Reimersche Chloroformreaktion und 2. durch das Gattermannsche Blausäureverfahren und ähnliche Methoden dargestellt werden können, der Protokatechualdehyd[4]) z. B. durch Behandeln von 1 Tl. Brenzkatechin mit 10 Tln. Chloroform und 60 Tln. 16prozentiger Natronlauge.

3. Das jetzt sehr billige Piperonal wird mit $4^2/_7$ Tln. Phosphorpentachlorid unter Kühlung gemischt, dann vier Stunden auf 108° erwärmt, am nächsten Tage sechs Stunden lang mit 54 Tln. Wasser behandelt und schließlich $2^1/_2$ Stunden mit diesem gekocht. Der Protokatechualdehyd[5]) wird dann ausgeäthert. Eine analoge Methode ermöglichte, wie erinnerlich, die Isolierung von Vanillin aus Methylenbisvanillin.

4. Verfahren zur Darstellung von Dioxybenzaldehyden aus Monoxybenzaldehyden[6]). Brom- oder Jod-p-oxybenzaldehyd[7]) werden mit 2 bis 3 Mol. Alkali (Natron, Kalk- und Barythydrat) in Form von Lauge (d = 1,4) auf 150° bis 180° im Autoklaven erhitzt. Die Auslösung des Halogens erfolgt glatt und leicht.

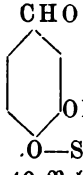
---

[1]) Schimmel u. Co, Leipzig, D. R.-P. Nr. 126736 vom 19. Juli 1900. — [2]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R.-P. Nr. 118351. — [3]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R.-P. Nr. 119043. — [4]) Tiemann und Reimer, Ber. 9, 1269; Tiemann und Koppe, Ber. 14, 2015. — [5]) Wegscheider, Mon. f. Chem. 14, 382. — [6]) Heinrich Baum, Manchester, D. R.-P. Nr. 82078 vom 3. Mai 1894. — [7]) Herzfeld, Ber. 10, 2199.

Die Dioxybenzaldehyde liefern beim Methylieren Riechstoffe, Resorcylaldehyd, z. B. den p-Methoxysalicylaldehyd (Schmelzpunkt = 62° bis 63°), und den Dimethylresorcylaldehyd (Schmelzpunkt 68° bis 69°) [1]). Wenn man auf die Dimetallsalze des Protokatechualdehyds die Halogenverbindungen des Methyls oder methylschwefelsaure Salze einwirken läßt, so gelangt man zum Vanillin [2]). 4,2 Tle. Protokatechualdehyd und 3,4 Tle. KOH werden in 20 kg Alkohol gelöst und mit 4,3 Tln. Jodmethyl vier Stunden gekocht bezw. zwei Stunden auf 100° unter Druck erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in 20 Tln. Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Durch Ausäthern resultiert schließlich ein Gemisch von Vanillin mit Protokatechualdehyd, dem kochendes Chloroform den Riechstoff entzieht. Analog ist die Darstellung von Homovanillin,

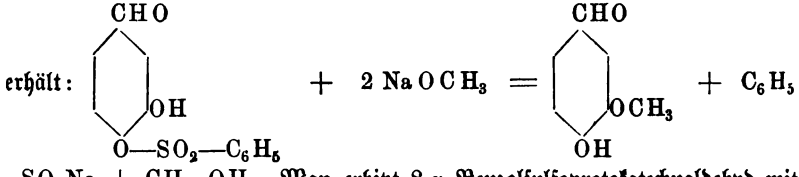
$C_6H_3(CHO)(OC_2H_5)(OH)$ [3]).

Gibt man zu einer Lösung von 40 Tln. Benzolsulfoprotokatechualdehyd



, und 30 Tln. Jodmethyl in 70 Tln. Methylalkohol 40 Vol.-Tle. alkoholische Kalilauge (von 20 Vol.-Proz. KOH) hinzu, und läßt das Gemisch längere Zeit bei gelinder Wärme stehen oder erhitzt kurze Zeit unter Druck auf 100°, so bildet sich Benzolsulfovanillin, das mit Natronlauge geschüttelt wird, um Spuren unveränderten Benzolsulfoprotokatechualdehyd zu beseitigen. Es schmilzt bei 69° bis 70° und zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Vanillin und benzolsulfosaures Natron [4]). p-Toluolsulfovanillin schmilzt bei 115°. Homovanillin wird aus seinem bei 72° schmelzenden Benzolsulfosäureester analog gewonnen [5]).

Äußerst auffallend ist, daß man aus dem Natriumsalz des Benzolsulfoprotokatechualdehyds auch durch Natriummethylatlösung (2 Mol.) Vanillin [6]) erhält:



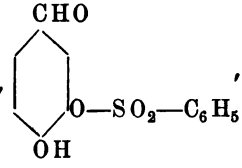
$+ 2\,NaOCH_3 =$

$+ C_6H_5-SO_2Na + CH_3-OH$. Man erhitzt 8 g Benzolsulfoprotokatechualdehyd mit 8 g Methylalkohol und 13,3 ccm 10 vol.-prozentiger Natriummethylatlösung auf etwa 130°, destilliert den Methylalkohol ab und verseift den Rückstand mit

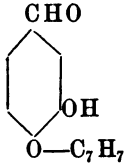
[1]) Tiemann und Panisius, Ber. 13, 2370. — [2]) Dr. Julius Bertram, Leipzig, D. R.-P. Nr. 63007. — [3]) Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin, D. R.-P. Nr. 81071 vom 2. Juni 1894. — [4]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 80498 vom 3. Nov. 1893. — [5]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 81352 vom 19. Mai 1894. — [6]) Dieselbe, D. R.-P. Nr. 82747 vom 22. Juni 1894.

Natronlauge. Das gleiche Verfahren führt auch zu den homologen Vanillinen.

Benzolsulfoprotokatechualdehyd[1]): Man läßt zu einer eiskalten Lösung von 400 g Protokatechualdehyd in 100 Liter Wasser eine Lösung von 510 g Benzolsulfochlorid in 5 Liter Äther zufließen, dann eine Lösung von 730 g 15 prozentiger Natronlauge und 5 Liter Wasser, wartet unter stetem Rühren, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist, bringt den Benzolsulfoprotokatechualdehyd durch Zusatz derselben Menge Natronlauge in Lösung und fällt ihn aus dieser nach Entfernung der ätherischen Schicht durch Salzsäure aus.

Geringe Mengen des isomeren unbrauchbaren Aldehyds, 

, werden durch sein Baryumsalz entfernt, da dieses leichter löslich ist als das andere.

Wie Benzolsulfoprotokatechualdehyd kann auch Benzylprotokatechualdehyd, 

, durch Methylierung und nachfolgendes Erhitzen mit Salzsäure auf Vanillin verarbeitet werden[2]).

Digeriert man das Monokaliumsalz des Protokatechualdehyds in Chloroformsuspension mit Chlorkohlensäureäther, so bilden sich die beiden isomeren Kohlensäureester der Formel $C_6H_3\begin{cases}CHO\\OH\\O-CO_2-C_2H_5\end{cases}$, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol, Äther oder Ligroin leicht getrennt werden. Der schwerlösliche p-Ester (Schmelzpunkt = 98° bis 99°) wird in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur methyliert und dann zu Vanillin verseift[3]), während das leichter lösliche Isomere schon beim Kochen mit Wasser den Protokatechualdehyd regeneriert.

Letzterer wird auf einfachstem Wege von Rudolf Sommer[4]) in Vanillin übergeführt. Man schüttelt den Aldehyd mit oder ohne Zusatz von Alkali mit Dimethylsulfat. Das in guter Ausbeute entstandene Vanillin ist sehr rein. Von dem isomeren m-Methoxysalicylaldehyd wird es durch Kalkwasser[5]) (oder Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Zinkoxyd), welches das Nebenprodukt nicht löst, getrennt.

---

[1]) Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, D. R.-P. Nr. 76493 vom 3. Nov. 1893. — [2]) D. R.-P. Nr. 82816. — [3]) Soc. chim. des Usines du Rhône, D. R.-P. Nr. 93187. — [4]) Wien, D. R.-P. Nr. 122851 vom 27. Mai 1900. — [5]) Soc. chim. des Usines du Rhône, D. R.-P. Nr. 92795.

In einer Anzahl von Fällen sind aldehydische Riechstoffe das Ausgangsmaterial zur Herstellung wertvollerer Aldehyde.

1. Man läßt 10 Tle. Benzaldehyd, 15 Tle. Acetaldehyd, 900 Tle. Wasser und 10 Tle. 10 proz. Natronlauge 8 bis 10 Tage bei 30° stehen, um Zimtaldehyd[1]) zu synthetisieren, der von Schimmel u. Co. in den Handel gebracht wird, $C_6H_5–CHO + CH_3–CHO = C_6H_5–CH=CH–CHO + H_2O$. α-Methylzimtaldehyd: Ein Gemisch von 100 Tln. Benzaldehyd, 1 Liter Alkohol, 5 Litern Wasser, 58 Tln. Propionaldehyd und 70 Tln. 10 proz. Natronlauge wird nach 24 stündigem Stehen mit Essigsäure angesäuert. Der Aldehyd, $C_6H_5–CH=C<^{CH_3}_{CHO}$, wird durch Vakuumdestillation und Natriumbisulfit gereinigt[2]).

2. Durch ein schönes Verfahren werden die Zimtaldehyde zu den Hydrozimtaldehyden[3]) reduziert. Das Acetal des Zimtaldehyds wird mit Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, und das so gewonnene Acetal des Hydrozimtaldehyds durch $1^1/_2$ stündiges Kochen mit 30 proz. Schwefelsäure gespalten. Der Prozeß liefert viel bessere Ausbeuten und ist bequemer als der schon besprochene, der von der Hydrozimtsäure ausgeht. Es ist auffallend, daß der Hydrozimtaldehyd und seine Verwandten noch keine Handelsprodukte sind.

3. Benzaldehyd kann durch Vermittlung von Zimtsäure in Phenylacetaldehyd[4]) übergeführt werden. Man löst 1 Tl. Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5–CHCl–CH<^{OH}_{CO_2H}$, dargestellt aus Zimtsäure und unterchloriger Säure in sehr verdünnter Natronlauge (2 Mol.), auf, und läßt in die kochende Lösung verdünnte Schwefelsäure ($^3/_4$ Mol.) eintropfen. Der Aldehyd wird mit Dampf übergetrieben. Als Zwischenprodukt ist Phenylglycidsäure, $C_6H_5–CH–CH–CO_2H$ (O), zu betrachten. Hugo Erdmann[5]) gelangt zum Kaliumsalz vom α-Oxyphenylpropionsäure-β-lacton, indem er Zimtsäure successive mit Borsäure und Bromlauge zusammenbringt. Es ist in überschüssiger Kalilauge schwer löslich, und hat die Zusammensetzung $C_6H_5–CH(O)–CH(O—CO)–OK + 3H_2O$. Versetzt man seine wässerige Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, so fällt ein kaliärmeres Salz, $C_9H_7O_3 + C_9H_7O_3K + 2H_2O$, aus. Das mit Schwefelsäure aus einem dieser Salze frei gemachte Lacton schmilzt bei 83° bis 84°. Es geht beim Schmelzen oder besser beim Destillieren mit Dampf glatt in reinen Phenylacetaldehyd über. Das Verfahren ist sehr gut ausgearbeitet. Schade, daß der ungemein angenehm duftende Aldehyd sich sehr rasch zu der scheußlich riechenden Phenylessigsäure oxydiert!

---

[1]) Peine, Ber. 17, 2117. — [2]) Miller und Kinkelin, Ber. 19, 526. — [3]) Emil Fischer und Erwin Hoff, Ber. 31, 1989. — [4]) Erlenmeyer und Lipp, Ann. 219, 183. — [5]) Halle, D. R.-P. Nr. 107228 und 107229.

4. Isomerisierung von Citral zu Cyklocitral, das als Riechstoff nicht, wohl aber als Ausgangsmaterial für Veilchenketone schätzenswert ist.

Alle Verbindungen der Citralreihe lassen sich durch eine wenig verdünnte Schwefelsäure in cyklische Isomere umlagern [1]). Das Citral selbst gibt aber bei dieser Operation Cymol. Dagegen geht Citralidencyanessigsäure leicht in die isomere Säure über, aus der man Cyklocitral durch Kochen mit Lauge abspalten kann [2]). Man läßt ein Gemisch von 125 g Citralidencyanessigsäure (Schmelzpunkt 122° oder 94°), 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 g Wasser 20 Stunden lebhaft kochen, entfernt die Säure von dem amorph erstarrenden Reaktionsprodukt, löst dieses in verdünnter Kalilauge und läßt die Flüssigkeit in 200 g 20 proz. Kalilauge unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf eintropfen. Die Vorlage wird mit verdünnter Schwefelsäure beschickt, um das freiwerdende Ammoniak zu binden. Das rohe Cyklocitral wird mit Natronlauge gewaschen und destilliert. Man reinigt es durch sein b-Semicarbazon, das mit Phthalsäureanhydrid im Dampfstrom behandelt den Aldehyd wieder freigibt. Auch durch Umlagerung von Citralidenanilin oder -äthylamin mit konzentrierter Schwefelsäure usw. erhält man Cyklocitral [3]). Dieses ist stets ein Gemisch der α- und β-Verbindung. Erstere ist der Hauptbestandteil der Fraktion Siedepunkt 20 = 85° bis 98°, letztere der Fraktion Siedepunkt 20 = 100° bis 110°. Die Derivate des β genannten Isomeren sind weniger beständig, so daß sie bei einer partiellen Spaltungsoperation zuerst und durch gelindere Mittel zersetzt werden. Destilliert man also das Gemisch der Semicarbazone unter Zusatz von Phtalsäureanhydrid mit Dampf, so geht zunächst β-Cyklocitral über, während das Semicarbazon von α-Cyklocitral unzersetzt zurückbleibt. Ähnlich verhält sich das Gemisch der Cyklocitralidenanilide gegen Oxalsäure [4]). Auch gegen Reduktions- und Oxydations-, sowie Kondensationsmittel ist die α-Verbindung widerstandsfähiger. Reduziert man das Gemisch, so wird α-Cyklocitral nicht angegriffen, während der β-Aldehyd polymerisiert wird. Läßt man Luft auf die Soda- oder Alkalilösung der Aldehyde einwirken, so wird nur β-Cyklocitral zu der entsprechenden Geraniumsäure oxydiert. Unterwirft man schließlich die Cyklocitrale der Kondensation mit Aceton — mit verdünnter Natriumäthylatlösung unter 0° — so hat bei rechtzeitiger Unterbrechung des Prozesses nur der β-Aldehyd reagiert [5]).

Ein anderer alicyklischer Aldehyd sei im Anschluß an das Gesagte kurz behandelt. Linalool wird durch Erhitzen mit Zinkstaub auf 220° bis 230° in Linaloën [6]), $C_{10}H_{18}$, Siedepunkt = 165° bis 168°, dieses durch konzentrierte Schwefelsäure in Cyklolinaloën, Siedepunkt = 165° bis 167°, $d_{20} = 0{,}7882$, verwandelt. Letzteres wird durch Permanganatlösung zu dem Glykol, $C_8H_{16}{=}C{<}^{OH}_{CH_2OH}$ oxydiert, das sich unter dem Einfluß verdünnter Säuren

[1]) Tiemann und Semmler, Ber. 26, 2708, D. R.-P. Nr. 75062. — [2]) Adolf Strebel, Frankfurt a. M., D. R.-P. Nr. 108335. — [3]) D. R.-P. Nr. 123747 vom 6. Nov. 1900. — [4]) D. R.-P. Nr. 139957 vom 17. Nov. 1901. — [5]) D. R.-P. Nr. 139958 vom 17. Nov. 1901. — [6]) Semmler, Ber. 27, 2520.

oder anderer Kondensationsmittel (z. B. $ZnCl_2$) unter Wasserabspaltung zu dem Aldehyd, C_8H_{16}=CH–CHO, umlagert [1]).

Darstellung der Kresoxyacetaldehyde: Chloracetal und m-(p)-Kresolnatrium werden im molekularen Verhältnis mit der zehnfachen Menge Alkohol drei Stunden auf 180° bis 200° erhitzt. Ausbeute 60 bis 70 Proz. der Theorie. Kocht man das neue Acetal einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, so gewinnt man den freien Aldehyd [2]), bezw. sein Hydrat, CH_3–C_6H_4–O–CH_2–$CH(OH)_2$. Die homologen Aldehyde werden ganz analog erhalten.

Diese Ausführungen erhärten, wieviel Fleiß und Intelligenz auf die Ausarbeitung der zu aldehydischen Riechstoffen führenden Methoden verwandt worden ist, und wie namentlich ein billiges Verfahren zur Darstellung von Vanillin als erstrebenswertes Ziel gegolten hat, das nunmehr völlig erreicht ist. Zahlreiche der hier nur kurz erwähnten Aldehyde verdienen größere Beachtung, als ihnen bisher zuteil geworden ist.

Ketone.

Aliphatische Ketone:

Methyläthylaceton: CH_3–CO–$CH<^{CH_3}_{C_2H_5}$; Siedepunkt = 118°; $d_4^{14,5}$ = 0,8181; riecht pfefferminzartig.

Methylbutylketon: CH_3–CO–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3; Siedepunkt = 127°; d_0 = 0,8298; riecht angenehm.

Methyl-i-butylketon: CH_3–CO–CH_2–$CH(CH_3)_2$; Siedepunkt 749 = 115,5°; d_0^{19} = 0,8034; riecht stark campherartig.

Methyl-ψ-butylketon, Pinakolin: CH_3–CO–$C(CH_3)_3$; Siedepunkt = 106°; d_0 = 0,8265; riecht pfefferminzartig.

Methyl-n-amylketon: CH_3–CO–C_5H_{11}; Siedepunkt = 151° bis 152°; d_0 = 0,8366; riecht wie Amylacetat.

Methyl-i-amylketon: CH_3–CO–CH_2–CH_2–$CH(CH_3)_2$; Siedepunkt = 144°; d_0 = 0,8285; riecht wie Amylacetat.

Methyl-α-methylbutylketon, 3-Methyl-2-hexanon: CH_3–CO–$CH<^{CH_3}_{C_3H_7}$; Siedepunkt = 142° bis 147°; riecht pfefferminzartig.

Methyl-α-methyl-i-butylketon, 2,3-Dimethyl-4-pentanon: CH_3–CO–$CH<^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$; Siedepunkt = 135° bis 140°; d_{20} = 0,815; riecht nach Pfefferminz und Campher.

n-Äthylbutylketon: C_2H_5–CO–C_4H_9; Siedepunkt 743 = 147° bis 148°; riecht angenehm.

Methyl-α-äthylpropylketon, 3-Äthyl-2-pentanon: CH_3–CO

---

[1]) Wilhelm Krauth, Frankfurt a. M., D. R.-P. Nr. 103658. — [2]) R. Stoermer, Ber. 30, 1700.

$-CH(C_2H_5)_2$; Siedepunkt = 137,5° bis 139°; d_{22} = 0,8171; riecht durchdringend campherartig.

Äthyl-ψ-butylpinakolin, 2,2-Dimethyl-3-pentanon: $C_2H_5-CO-C(CH_3)_3$; Siedepunkt = 125,5° bis 126°; d_0 = 0,831; riecht nach Campher und Pfefferminz.

3-Methyl-hexen-5-on-2: $CH_2=CH-CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CO-CH_3\end{matrix}$; Siedepunkt = 138° bis 140°; d_{15} = 0,845; riecht aromatisch.

Methylhexylketon: $CH_3-CO-C_6H_{13}$; Siedepunkt 752,8 = 172,6° bis 173,1°; d_4^{20} = 0,8185; Geruch erinnert an Amylacetat.

Äthylamylketon: $C_2H_5-CO-C_5H_{11}$; Siedepunkt 737,8 = 169° bis 170°; d_0 = 0,8502; riecht angenehm.

Äthyl-i-amylketon: $C_2H_5-CO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$; Siedepunkt 734,2 = 163° bis 163,5°; riecht sehr angenehm.

Methylheptenon, natürlich: $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$; Siedepunkt 760 = 168°; d_{20} = 0,8530; riecht wie Amylacetat.

Methylheptenon, synthetisch: $(CH_3)_2-CH-CH=CH-CH_2-CO-CH_3$; Siedepunkt 760 = 163°; d_{20} = 0,8345; n_0 = 1,4315; Geruch erinnert an Amylacetat.

Methylheptylketon: $CH_3-CO-C_7H_{15}$; Siedepunkt 760 = 194° bis 196°; riecht wie Methylnonylketon, aber stärker und angenehmer.

Äthyl-i-hexylketon: $C_2H_5-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$; Siedepunkt 740,3 = 185°; riecht angenehm fruchtartig.

Methyl-β-methylhexylketon: $CH_3-CO-CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}$; Siedepunkt 769 = 184°; d_{10}^{15} = 0,8319; riecht angenehm fruchtartig.

Methyl-n-octylketon: $CH_3-CO-C_8H_{17}$; Schmelzpunkt = 35°; Siedepunkt 760 = 111°; d_{20} = 0,8247; riecht nach Apfelsinen.

Methylpropylpinakolin: $C_3H_7-CO-C<\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_3H_7\end{matrix}$; Siedepunkt = 182° bis 187°; riecht campherartig.

Methylnonylketon: $CH_3-CO-C_9H_{19}$; Schmelzpunkt = 15°; Siedepunkt = 224°; $d_{20,5}$ = 0,8268; Träger des Rautenölgeruchs.

Mesityloxyd, Isopropylidenaceton: Siedepunkt = 129,5° bis 130,5°; d_4^{20} = 0,8578; μ_α = 1,44028; riecht nach Pfefferminz.

4,2-Octenon: $CH_3-CO-CH_2-CH=CH-C_3H_7$; Siedepunkt = 173° bis 174°; d_{20} = 0,8530; riecht wie Amylacetat.

Keton: $CH_3-CO-CH=C<\begin{matrix}CH_3\\CH=CH-CH_3\end{matrix}$; Siedepunkt = 208° bis 209°; riecht angenehm.

Phoron, Diisopropylidenaceton: $(CH_3)_2C=CH-CO-CH=C(CH_3)_2$; Schmelzpunkt = 28°; Siedepunkt 743,3 = 197,2°; d_4^{20} = 0,8850; μ_α = 1,49393.

Xyliton: $C_{12}H_{18}O$; Siedepunkt = 251° bis 252°; riecht nach Geraniumöl.

ψ-Jonon: $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$; Siedepunkt 12 = 145° bis 148°; d_0 = 0,8980; n_D = 1,5375; riecht schwach.

Dihydro-ψ-jonon: $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$; Siedepunkt 21 = 153° bis 156°.

Alicyklische Ketone:

Methyltetramethylenketon: $C_6H_{10}O$; $CH_3{-}CO{-}CH{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH_2$; Siedepunkt 738 = 134°; d_{15} = 0,9065; riecht nach Pfefferminz.

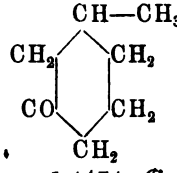
Adipinketon: C_5H_8O; $CH_2{<}{CH_2{-}CO \atop CH_2{-}CH_2}$; Siedepunkt = 130° bis 130,5°; $d_4^{21,5}$ = 0,9416; riecht pfefferminzartig.

Methylcyklopentanon: $C_6H_{10}O$; $CH_3{-}CH{-}CH_2{>}CO$ (Ring $CH_2{-}CH_2$); Siedepunkt 141° bis 143°; riecht durchdringend nach Campherphoron.

Suberon: $C_7H_{12}O$; $CH_2{<}{CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \atop CH_2{-}CH_2{-}CO}$; Siedepunkt 742 = 178,5°; d_0 = 0,9685; riecht pfefferminzartig.

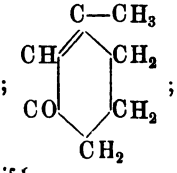
Cyklooctanon, Azelainketon: $C_8H_{14}O$; $CH_2{<}{CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \atop CH_2{-}CH_2{-}CH_2}{>}CO$; Siedepunkt 23 = 90° bis 91°; riecht pfefferminzartig.

Methylcyklohexenon: $C_7H_{10}O$; $CH_2{<}{CH_2{-}CO \atop CH{=}C(CH_3)}{>}CH_2$; Schmelzpunkt 12°; Siedepunkt 760 = 192°; d_0 = 0,9866; riecht nach Cumarin und bitteren Mandeln (?).

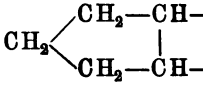


Methyl-1-cyklohexanon-5: $C_7H_{12}O$; $CH_2{<}{CH{-}CH_3 \atop CH_2{-}CH_2}$ (Ring $CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO$); Siedepunkt 760 = 169° bis 170°; $d_4^{19,3}$ = 0,9212; n_0 = 1,4474; Geruch und Geschmack pfefferminzartig.

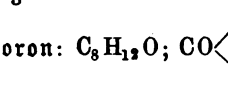
3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen: $C_7H_{10}O$; $CH{=}{C{-}CH_3 \atop CH_2{-}CH_2}$ (Ring $CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO$); Siedepunkt = 200° bis 201°; riecht angenehm charakteristisch.

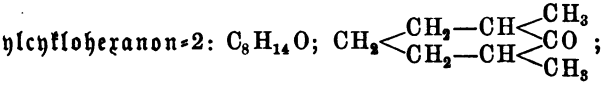


1-Methyl-2-äthanoyl-cyklopentan: $C_8H_{14}O$;

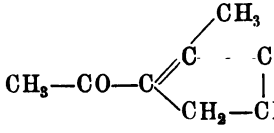


; Siedepunkt = 170° bis 171°; $d_{15} = 0{,}9136$; riecht pfefferminzartig.

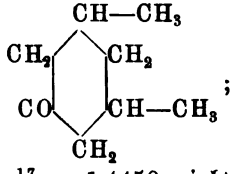
Tanacetophoron: $C_8H_{12}O$;  ; Siedepunkt 13 = 89° bis 90°; riecht wie Campherphoron.

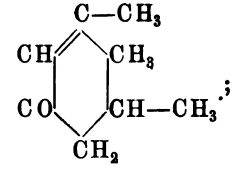
1,3-Dimethylcyklohexanon-2: $C_8H_{14}O$;  ; Siedepunkt = 174° bis 176°; riecht pfefferminzartig.

1-Methyl-2-äthanoyl-1-cyklopenten: $C_8H_{12}O$;

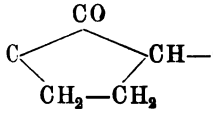


; Siedepunkt = 191°; riecht pfefferminzartig.

Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5; $C_8H_{14}O$;  ; Siedepunkt 760 = 181° bis 182°; $d_4^{17} = 0{,}8994$; $n_D^{17} = 1{,}4450$; riecht mentholartig; schmeckt kühlend.

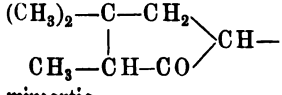
3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen: $C_8H_{12}O$;  ; Siedepunkt = 211°; Geruch charakteristisch erfrischend; Geschmack intensiv bitter.

Campherphoron, Camphren: $C_9H_{14}O$; $(CH_3)_2C$ =

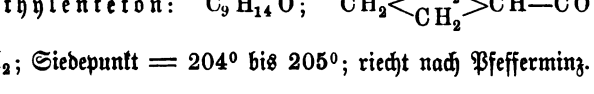


; Siedepunkt = 200° bis 205°; $d_{12} = 0{,}939$.

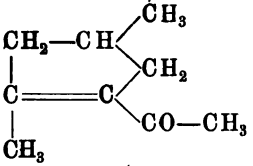
Dihydrocamphoketon, 1,1,2,4-Tetramethylcyklopentanon-3: $C_9H_{16}O$;



; Siedepunkt = 180° bis 181°; riecht pfefferminzartig.

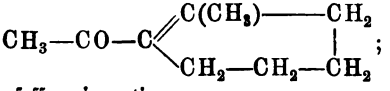
Ditetramethylenketon: $C_9H_{14}O$;  ; Siedepunkt = 204° bis 205°; riecht nach Pfefferminz.

1,4-Dimethyl-2-äthanoyl-1-cyklopenten, $C_9H_{14}O$;



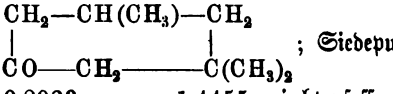
; Siedepunkt = 198° bis 200°; riecht pfefferminzartig.

1-Methyl-2-äthanoyl-1-cyklohexen: $C_9H_{14}O$;



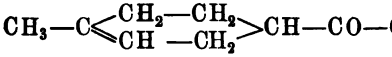
; Siedepunkt = 205° bis 206°; riecht pfefferminzartig.

Dihydroisophoron, 1,1,3-Trimethylcyklohexanon: $C_9H_{16}O$;



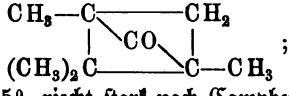
; Siedepunkt 760 = 188,5° bis 189,5°; d_4^{15} = 0,8923; n_D = 1,4455; riecht pfefferminzartig.

p-Methyltetrahydroacetophenon: $C_9H_{14}O$;



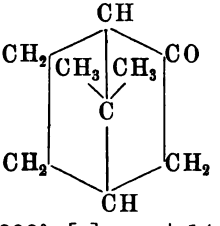
; Siedepunkt 4 = 68,5° bis 70°; d_{15} = 0,9435; n_D 15 = 1,47421.

Camphenylon: $C_9H_{14}O$;



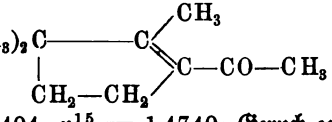
; Schmelzpunkt = 38°; Siedepunkt 738 = 195°; riecht stark nach Campher.

Fenchocamphoron: $C_9H_{14}O$;



?; *r*: Schmelzpunkt = 109° bis 110°; Siedepunkt = 202°; $[\alpha]_D$ = +14,64°; *l*: Schmelzpunkt = 62° bis 63°; Siedepunkt = 201° bis 202°; $[\alpha]_D$ = −16,69°.

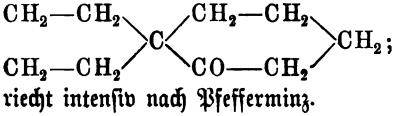
1,1,2-Trimethyl-3-äthanoyl-cyklopenten-2, Isolauronolsäuremethylketon: $C_{10}H_{16}O$;



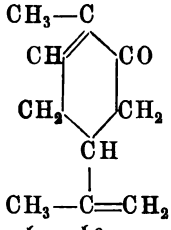
; Siedepunkt = 200° bis 202°; d_{14} = 0,9404; n_D^5 = 1,4740; Geruch campherartig.

Camphenon: $C_{10}H_{14}O$; Siedepunkt = 168° bis 170°; riecht campherartig.

Cyklopentanonpinakolin, 1-Tetramethylencyklohexanon-2: $C_{10}H_{16}O$;



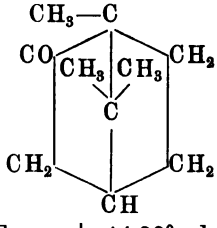
; Siedepunkt 760 = 225° bis 227°; riecht intensiv nach Pfefferminz.

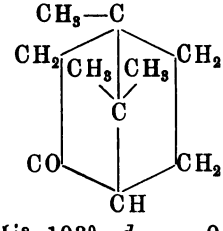
Carvon: $C_{10}H_{14}O$;  ; Siedepunkt 760 = 223,5°; d_0 = 0,9598; Träger des Kümmelgeruchs.

Eucarvon: $C_{10}H_{14}O$; Siedepunkt 760 = 210° bis 215°; d_{20} = 0,948; riecht pfefferminzartig.

Isocarvon: $C_{10}H_{14}O$; Siedepunkt 760 = 222° bis 224°; d_{19} = 0,989; n_D = 1,5067; riecht eigenartig, in der Wärme pfefferminzähnlich.

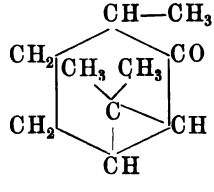
Terpenon: $C_{10}H_{16}O$; $CH_3-C<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH-CH_2\end{matrix}>CH-C_3H_7$ oder $CH_2=C<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CH\end{matrix}>CH-C_3H_7$; Siedepunkt = 233° bis 235°; riecht minzähnlich.

Campher: $C_{10}H_{16}O$;  ; Schmelzpunkt = 175°; Siedepunkt 760 = 204°; $[\alpha]_D = \pm 44{,}22°$; d_{18} = 0,9853; Träger des Camphergeruchs.

Fenchon: $C_{10}H_{16}O$;  ; Schmelzpunkt = 5° bis 6°; Siedepunkt 760 = 192° bis 193°; d_{19} = 0,9465; $[\alpha]_D$ = + 71,97°; riecht wie Campher.

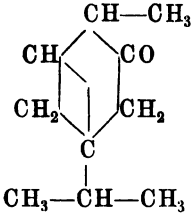
Dihydrocarvon: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 760 = 221° bis 222°; d_{19} = 0,928; n_D^{19} = 1,471 74; riecht nach Kümmel und Pfefferminz.

Carvenon: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 760 = 232° bis 233°; d_{20} = 0,927; n_D = 1,482 17; riecht nach Kümmel und Pfefferminz.

Caron: $C_{10}H_{16}O$;  ; Siedepunkt 760 = etwa

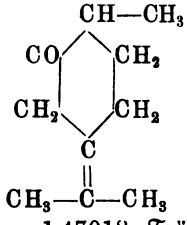
210°; $d_{20} = 0{,}9567$; $\alpha_D = +\ 173{,}8°$ bzw. $-\ 169{,}5°$; riecht nach Campher und Pfefferminz.

Dihydroeucarvon: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 14 = 86° bis 88°; riecht nach Campher und Pfefferminz.

Thujon, Tanaceton: $C_{10}H_{16}O$;  ; Siedepunkt 760 = 203°; $d_{20} = 0{,}9126$; $n_D^{20} = 1{,}4495$; $\alpha_D = +\ 168°$; Träger des Geruchs des Rainfarnöls.

Isothujon: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 760 = 231° bis 232°; $d_{20} = 0{,}927$; $n_D = 1{,}48217$; riecht campherartig.

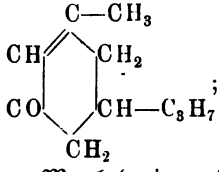
Carvotanaceton: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 760 = 228°; $d_{17} = 0{,}9373$; $n_D = 1{,}4835$; riecht nach Kümmel.

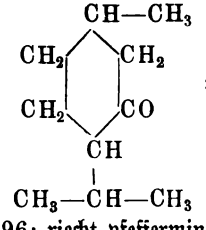
Pulegon: $C_{10}H_{16}O$;  ; Siedepunkt 760 = 221° bis 222°; $d_{20} = 0{,}9323$; $n_D = 1{,}47018$; Träger des Geruchs des Poleyöls.

Pulegon, synthetisch: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 760 = 214° bis 215°; $d_{20} = 0{,}418$; $n_D^{20} = 1{,}41732$.

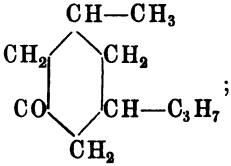
Alantol: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt = 200°; riecht pfefferminzartig.

Jasmon: $C_{10}H_{16}O$; Siedepunkt 755 = 257° bis 258°; $d_{15} = 0{,}945$.

3-Methyl-5-i-propyl-Δ_2-keto-R-hexen: $C_{10}H_{16}O$;  ; Siedepunkt 18 = 128°; Geruch angenehm erfrischend, an Menthol erinnernd; Geschmack bitter kühlend.

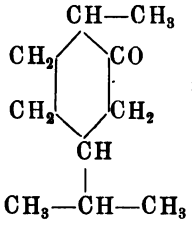
Menthon: $C_{10}H_{18}O$;  ; Siedepunkt 760 = 206,3°; $d^0 = 0{,}9126$; $n_D = 1{,}4496$; riecht pfefferminzartig, schmeckt bitter.

s-Menthon, Methylisopropylcyklohexanon-5: $C_{10}H_{18}O$;



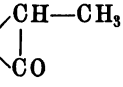
; Siedepunkt 760 = 222°; $[d]_D^{18} = 0{,}9040$; $n_D^{18} = 1{,}453\,59$; campherähnlicher, an Menthol erinnernder Geruch; Geschmack schwach pfefferminzartig, anfangs kühlend, später kratzend bitter.

Tetrahydrocarvon, Carvomenthon: $C_{10}H_{18}O$;

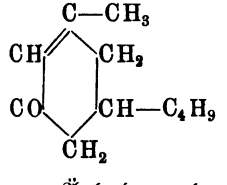


; Siedepunkt 760 = 220° bis 221°; $d_{20} = 0{,}904$; $n_D = 1{,}455\,39$.

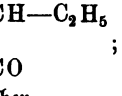
Thujamenthon: $C_{10}H_{18}O$; Siedepunkt 760 = 208° bis 209°; $d_{20} = 0{,}891$; $n_D^{20} = 1{,}447\,08$.

Methylcampher: $C_{11}H_{18}O$; C_8H_{14}  ; Schmelzpunkt = 38°; $[\alpha]_D = 27{,}65°$; riecht wie Campher.

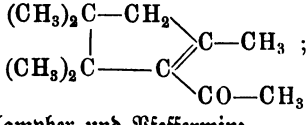
3-Methyl-5-i-butyl-Δ_2-keto-R-hexen: $C_{11}H_{18}O$;



; Siedepunkt 22 = 146° bis 148°; riecht angenehm.

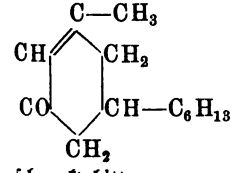
Äthylcampher: $C_{12}H_{20}O$; C_8H_{14}  ; Siedepunkt = 226° bis 229°; $d_{22} = 0{,}946$; riecht nach Campher.

Desoxymesityloxyd, 1,1,2,2,4-Pentamethyl-3-äthanoylcyklopenten-3: $C_{12}H_{20}O$;



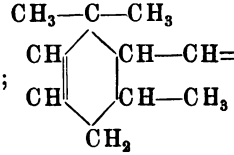
; Siedepunkt = 210° bis 230°; riecht nach Campher und Pfefferminz.

3-Methyl-5-hexyl-Δ_2-keto-R-hexen: $C_{13}H_{22}O$;

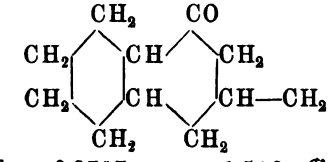


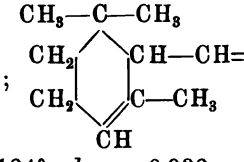
; Siedepunkt 22 = 166° bis 168°; riecht angenehm, schmeckt bitter.

Dihydrojonon: $C_{13}H_{22}O$; Siedepunkt 23,5 = 136°; riecht blumenartig.

Iron: $C_{13}H_{20}O$;  Siedepunkt 16 = 144°; d_{20} = 0,939; n_D^{20} = 1,50113; Träger des Veilchenaromas.

Isoiron: $C_{13}H_{20}O$; Siedepunkt 20 = 140° bis 150°; d_{20} = 0,93.

Tuberon: $C_{13}H_{20}O$;  Siedepunkt 15 = 167°; d = 0,9707; n_D = 1,516; Geruch intensiv tuberosenartig, an Cumarin erinnernd.

Jonon: $C_{13}H_{20}O$;  α: Siedepunkt 11 = 123° bis 124°; d_{20} = 0,932; n_D = 1,4980; β: Siedepunkt 10 = 127° bis 128°; d_{17} = 0,946; n_D = 1,521; riecht nach frischen Veilchen.

α-Methyljonon: $C_{14}H_{22}O$; Siedepunkt 20 = 140° bis 150°; d_{20} = 0,925 bis 0,931.

β-Methyljonon: $C_{14}H_{22}O$; Siedepunkt 20 = 140° bis 155°; d_{20} = 0,935 bis 0,938.

α-Dimethyljonon: $C_{15}H_{24}O$; Siedepunkt 20 = 145° bis 160°; d_{20} = 0,915 bis 0,924.

β-Dimethyljonon: $C_{15}H_{24}O$; Siedepunkt 20 = 155° bis 165°; d_{18} = 0,927 bis 0,935.

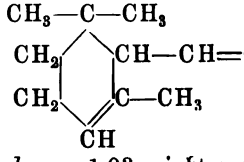
Die Methyljonone riechen veilchenähnlich.

α-Propenyljonon: Siedepunkt 15 = 155° bis 165°; d_{20} = 0,935 bis 0,940.

β-Propenyljonon: Siedepunkt 18 = 166° bis 172°; d_{20} = 0,940 bis 0,945.

α-Isoamylenjonon: Siedepunkt 15 = 165° bis 175°; d_{20} = 0,930 bis 0,935.

β-Isoamylenjonon: Siedepunkt 15 = 170° bis 180°; d_{20} = 0,940 bis 0,945.

Acetyljonon: $C_{15}H_{22}O_2$;  Siedepunkt 25 = 170° bis 177°; d_{18} = 1,03; riecht angenehm.

Camphenylidenaceton: $C_9H_{15}—CH=CH—COCH_3$; riecht eigenartig, sehr aromatisch.

Aromatische Ketone:

Acetophenon: $C_6H_5—CO—CH_3$; Schmelzpunkt = 20,5°; Siedepunkt = 202°; d_{15} = 1,032; riecht angenehm.

n-Propylbenzylketon: $C_3H_7—CO—CH_2—C_6H_5$; Siedepunkt = 238° bis 241°; riecht anisartig.

p-Methoxyacetophenon: $CH_3—CO—C_6H_4—O—CH_3$; Schmelzpunkt = 38° bis 39°; Siedepunkt = 258°; riecht sehr angenehm.

Acetoxypropionylcymol: $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(CO—CH(CH_3)—O—CO—CH_3)$; Siedepunkt 26 = 178° bis 181°; riecht himbeer- und anisartig.

Acetoxyisobutyrylcymol: $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(CO—C(CH_3)_2—O—CO—CH_3)$; Siedepunkt 15 = 157°; riecht angenehm, schwach nach Veilchen.

Acetoxyacetylcymol: $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(CO—CH_2—O—CO—CH_3)$; Siedepunkt 29 = 175° bis 180°; riecht angenehm nach Veilchen.

Propionat: Siedepunkt 30 = 195° bis 198°.

Butyrat: Siedepunkt 23 = 145° bis 150°.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die Ketone einen hervorragenden Platz unter den Riechstoffen beanspruchen können. Auffallend ist die ungemeine Verbreitung des Pfefferminz- und demnächst des Camphergeruches. Es läßt sich nicht verkennen, daß wirklich wohlriechende Ketone sehr selten sind. Es sind das die Verbindungen mit 13 und mehr Kohlenstoffatomen.

Zur Diagnose eines Ketons eignet sich das Ammonformiat (Leuckart). Mit diesem wird die betreffende Ölfraktion auf 220° bis 230° erhitzt. Kann man nach dem Verseifen des Reaktionsproduktes eine Base nachweisen, so enthielt das Öl ein Keton. Wallach hat so z. B. Thujon im Thujaöle nachgewiesen.

Für die Identifizierung von Ketonen kommen nur stickstoffhaltige Kondensationsprodukte in Betracht, insbesondere Oxime, Semicarbazone und p-Bromphenylhydrazone. Als Beispiel für die Herstellung eines Oxims sei an erster Stelle Campheroxim genannt. Man löst[1]) 20 Tle.

[1]) Beckmann, Ann. 250, 354.

Campher in der $2^1/_2$ fachen Menge 90 prozentigen Alkohols, fügt 12 Tle. Hydroxylaminhydrochlorat und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumbicarbonat hinzu und kocht so lange, bis mit verdünnter Schwefelsäure vollständige Lösung eintritt. Gute Ausbeuten gibt auch die Béhalsche Methode [1]). Man kocht ein Gemisch von 1150 g Campher, 500 g Hydroxylaminhydrochlorat und 500 g Zinkoxyd mit 2 kg 95 prozentigem Alkohol sechs Stunden lang und filtriert heiß. Fenchonoxim [2]): 5 g Fenchon werden in 80 ccm Eitelalkohol gelöst und mit einer Lösung von 11 g Hydroxylaminhydrochlorat und 6 g Kaliumcarbonat in 11 g heißem Wasser versetzt. Nach ein bis zwei Tagen kristallisiert bei langsamem Verdunsten des Alkohols das Oxim aus. Carvoxim [3]): 50 g Carvon werden in 250 ccm Alkohol gelöst und erst mit einer heißen Auflösung von 50 g Hydroxylaminhydrochlorat in 50 g Wasser, dann mit einer solchen von 50 g Kalihydrat in 40 g Wasser gemischt. Nach dem Erkalten fällt man das Oxim durch Wasser aus und kristallisiert es aus Alkohol unter Zusatz von etwas Äther um. Thujon muß erst durch seine Bisulfitverbindung gereinigt werden, wenn man sein Oxim fest erhalten will, Pulegonoxim zu dem gleichen Zweck mit Wasserdampf destilliert werden. Methylnonylketoxim schmilzt bei 45°, l-Menthonoxim bei 59°, Campheroxim bei 118° bis 119°, Camphenonoxim bei 132°, Fenchonoxim bei 161°, Carvoxim bei 72°, Eucarvoxim bei 106°, Isocarvoxim bei 98°, Dihydrocarvoxim bei 88° bis 89°, Carvenonoxim bei 91°, Caronoxim bei 77° bis 79°, Thujonoxim bei 51,5°, Isothujonoxim bei 119°, Carvotanacetonoxim bei 91° bis 93°, Pulegonoxim bei 118° bis 119°, Isocarvomenthoxim bei 105°, Thujamenthoxim bei 95° bis 96°, Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5-oxim bei 73°, 3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexenoxim bei 78°, 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexenoxim bei 63°, 3-Methyl-5-isobutyl-Δ_2-keto-R-hexenoxim bei 92° bis 94°, 3-Methyl-5-hexyl-Δ_2-keto-R-hexenoxim bei 103° bis 105°, Jasmonoxim bei 45°, α-Jononoxim bei 89° bis 90°.

Enthält ein Keton die Atomgruppierung $-C=CH-CO-$, so lagert sich NH_2-OH erst an die Doppelbindung an [4]), bevor die Ketongruppe in Reaktion tritt, eine Erscheinung, die unter Umständen irre führen kann.

Die Semicarbazone treten öfters in mehreren isomeren (stereoisomeren), verschieden schmelzenden Modifikationen auf und sind deshalb nur mit Vorbehalt zur Identifizierung von Ketonen geeignet. Eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Semicarbazid wird mit der berechneten Menge alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton versetzt [5]). Durch Alkohol bezw. Wasser wird eine völlige Lösung des Gemisches herbeigeführt. Die Reaktion erfordert zur Vollendung wenige Minuten bis vier oder fünf Tage. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Semicarbazon meist kristallisiert aus. Selten braucht es einige Stunden bis zum völligen Erstarren. Auf diesem Wege wurden die meisten Semicarbazone der Carvongruppe erhalten. Tiemann [6]) zieht das schwefelsaure Semicarbacid dem Chlorhydrat vor, weil letzteres weniger glatt

[1]) Bull. [3] 13, 835. — [2]) Wallach, Ann. 284, 324; 272, 104. — [2]) Derselbe, Ann. 275, 118; 277, 133. — [3]) Beckmann, Ann. 250, 354. — [4]) C. Harries und Fritz Lehmann, Ber. 30, 230. — [5]) Adolf Baeyer, Ber. 27, 1918. — [6]) Tiemann und Krüger, Ber. 27, 1754.

reagiere und oft zu chlorhaltigen Produkten führe. Er läßt zur Darstellung von Jononsemicarbazon ein Gemisch von Sulfat mit dem berechneten Quantum Natriumacetat in Eisessiglösung 24 Stunden stehen, gibt dann das jononhaltige Material hinzu und verarbeitet das Reaktionsprodukt nach drei Tagen, indem er es nach Zusatz von viel Wasser ausäthert, die ätherische Lösung mit Soda schüttelt, um Essigsäure zu entfernen und den Ätherrückstand mit Ligroin extrahiert, um Beimengungen zu beseitigen. Dann kristallisiert er ihn aus Benzol-Ligroin um. Es schmelzen die Semicarbazone von Methylheptylketon bei 118° bis 119°, Methyl-β-methylhexylketon bei 75°, Methyl-n-amylketon bei 121° bis 123°, Benzyl-n-propylketon bei 84°, ψ-Jonon bei 142° (143° bis 144°), Campher bei 236° bis 238°, Thujon bei 171° bis 172°, Isothujon bei 208° bis 209° und 184° bis 185°, Pulegon bei 172°, Menthon bei 184°, s-Menthon bei 176° bis 177°, Carvon bei 162° bis 163°, Tanaceton bei 171° bis 172°, Eucarvon bei 183° bis 185°, Carveol bei 202° bis 205°, Carvotanaceton bei 177° bis 179°, Carvon bei 167° bis 169°, Dihydrocarvon bei 189° bis 191°, Dihydroeucarvon bei 189° bis 191°, i-Tetrahydrocarvon bei 174° bezw. 135° bis 140°, Carvenon bei 200° bis 201°, 153° bis 154°, 163° bis 165°, Terpenon bei 222° bis 223°, Methylcyklohexanon-5 bei 178° bis 179°, Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5 bei 190° bis 191°, 3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen bei 179° bis 180°, 3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen bei 166° bis 167°, α-Jonon bei 137° bis 138°, β-Jonon bei 148°, Jasmon bei 204° bis 206° und 199° bis 201°, Tuberon bei 163° bis 164°.

Die Phenylhydrazone sind meist ölig und deshalb zur Charakterisierung unbrauchbar. Eine Ausnahme ist das bei 123° bis 124° schmelzende Carvonphenylhydrazon. p-Bromphenylhydrazin ist dagegen für den beabsichtigten Zweck zu empfehlen, besonders weil es sehr schnell reagiert. Iron-p-bromphenylhydrazon schmilzt bei 168° bis 170°, die entsprechende Verbindung des Isoirons bei 161° bis 163°, des α-Jonons bei 142° bis 143°, des β-Jonons bei 116° bis 118°. Zur Darstellung löst man die Komponenten in kaltem, verdünntem Eisessig. Die Abscheidung des Hydrazons erfolgt in wenigen Minuten und kann eventuell durch vorsichtigen Wasserzusatz hervorgerufen werden.

Bamberger[1]) schlägt p-Nitrophenylhydrazin zum Nachweis von Ketonen (und Aldehyden) vor, weil es haltbarer als p-Bromphenylhydrazin ist und seine Derivate angenehmere Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Es ist aber bisher nicht oft benutzt worden. Dasselbe gilt vom Semioxamacid[2]) und vom Thiosemikarbacid[3]). Das Semioxamacid des Carvons schmilzt bei 187° bis 188°, des Methylhexanons bei 153° bis 154°, des Menthons bei 177°. Menthonthiosemikarbazid schmilzt bei 155° bis 157°.

Zum Nachweis des ψ-Jonons empfiehlt Tiemann[4]), es zu dem leicht erkennbaren Jonon zu isomerisieren.

Ketone vom Typus des Acetophenons haben die Fähigkeit, mit o-Phosphorsäure und Arsensäure zu ähnlichen Doppelverbindungen zusammenzutreten wie Cineol. Sie werden durch Wasser oder Alkohol glatt in ihre Bestandteile zer-

[1]) Ber. 32, 1806. — [2]) Wilhelm Karp und Karl Unger, Ber. 30, 585. — [3]) C. Neuberg und W. Neimann, Ber. 35, 2049. — [4]) Ber. 31, 808.

legt [1]). Acetophenon-o-phosphat schmilzt bei 88° bis 90°. Ketone, welche neben dem Carbonyl eine Methylengruppe enthalten, bilden Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Oxymethylenverbindungen, wenn man sie mit Amylformiat zusammenbringt (Benzylidencampher, Oxymethylencampher). Ketone mit der Gruppe $COCH_3$ lassen sich zu Ketosäuren oxydieren und spalten mit alkalischer Bromlösung Bromoform ab. Carvon ist das einzige wichtige Keton, das sich mit Schwefelwasserstoff zu einer charakteristischen, bei 187° schmelzenden Substanz vereinigt.

Die Isolierung von Ketonen aus Naturprodukten begegnet selten Schwierigkeiten. Am leichtesten ist die des Camphers, welcher mit Wasserdampf übergetrieben und durch Sublimation gereinigt wird. Pulegon [2]) wird aus dem spanischen Poleyöl durch Vakuumdestillation herausfraktioniert. Die unter 60 ccm bei 130° bis 131° siedende Fraktion stellt das reine Keton, den bei weitem größten Teil des Rohöls, vor. r-Carvon wird nahezu rein aus Kümmelöl herausdestilliert.

Die Eigenschaft, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, ist im allgemeinen nur solchen Ketonen eigen, an deren Carbonyl eine Methylgruppe haftet. Sie wird zur Isolierung einiger Ketone benutzt. So werden Methylnonyl- und Methylheptylketon (beide aus Rautenöl) durch die kristallisierten Natriumbisulfitverbindungen von Beimengungen befreit und schließlich durch Fraktionierung voneinander getrennt. Aus dem Vorlauf des Nelkenöles wird auf dieselbe Weise Methylamylketon erhalten. Schüttelt man ein Gemenge von 200 g Rainfarnöl mit 200 ccm gesättigter Natriumbisulfitlösung, 75 Tle. Wasser und 300 ccm Alkohol zeitweilig durch, bis keine Vermehrung der Kristallausscheidung mehr erfolgt — etwa zwei Wochen —, wäscht die Kristalle mit Alkohol und Äther und zerlegt sie mit Sodalösung, so resultiert reines Thujon [3]) in einer Ausbeute von 47 Proz. des Rohöles. Das durch Bisulfit gereinigte Pulegon [4]) zeigt dieselben Eigenschaften wie das durch bloße Fraktionierung isolierte Keton.

In einem Falle konnte man von der relativen Beständigkeit eines Ketons, des Fenchons Gebrauch machen, um eine Befreiung von indifferenten Bestandteilen (Anethol) und Ketonen (Thujon) zu erzielen. Erhitzt man die Fraktion 190° bis 195° des Fenchelöles mit der dreifachen Menge konzentrierter Salpetersäure, bis keine Reaktion mehr stattfindet, so wird das Anetol zu Anissäure oxydiert, während das Keton intakt bleibt. Man braucht das unveränderte Öl nur mit Natronlauge zu waschen und mit Dampf zu destillieren, um es kristallisationsfähig zu machen [5]). Da auch Thujon, der Begleiter des Fenchons im Thujaöl, dem Angriff der Salpetersäure nicht widersteht, so ist dasselbe Isolierungsverfahren auch hier am Platze. Zweckmäßig kann man auch die betreffende Fraktion des Thujaöles erst mit Permanganat oxydieren, um Thujon in Thujaketosäuren zu verwandeln, bevor man mit Salpetersäure eingreift [6]). Fenchon bleibt schließlich auch unverändert, wenn es mit verdünnter

[1]) Klages und Paul Allendorff, Ber. 31, 1298. — [2]) Beckmann und Pleißner, Ann. 262, 1. — [3]) Semmler, Ber. 25, 3343. — [4]) Baeyer und Henrich, Ber. 28, 652. — [5]) Wallach, Ann. 263, 130. — [6]) Derselbe, Ann. 272, 102.

Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. Wasser) gekocht wird, während Thujon zu dem 30° höher siedenden Isothujon isomerisiert wird [1]).

Daß man die merkwürdige und bis jetzt fast isoliert dastehende Eigenart des Carvons, H_2S zu addieren, zu seiner Reinigung ausgenutzt hat, ist selbstverständlich. 20 Tle. der betreffenden Fraktion des Krauseminz- oder Euromojoöles — dieses birgt l-Carvon — werden mit 5 Tln. Alkohol und 1 Tle. Ammoniak (0,96) versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Verbindung wird aus Methylalkohol umkristallisiert und durch alkoholisches Kali zerlegt.

Alantol wird von seinem Begleiter, dem Alantsäureanhydrid durch Ausfrierenlassen des letzteren getrennt [2]).

Vielfach ist man darauf angewiesen, das zu isolierende Keton in ein stickstoffhaltiges, kristallisierendes und leicht wieder spaltbares Derivat überzuführen, wenn man es völlig rein erhalten will. Für diesen Zweck sind die Verbindungen mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, Phenylhydrazinsulfosäure und die Semicarbazone brauchbar. Letztere werden durch verdünnte Säuren leichter als die Oxime zerlegt, haben aber, wie schon erwähnt, nicht so charakteristische, die Reinheit garantierende Schmelzpunkte. Aus den schweren Ölen des Holzteers isolierte Béhal [3]) Ketone mittels ihrer Benzoyloxime, darunter ein bei 192° siedendes Methylcycloheptenon. Darstellung von Jasmon [4]): Die über 100° bei 4 mm Druck siedende Fraktion des Jasminblütenöles liefert ein Oxim, das mit Dampf schwerer flüchtig als seine Beimengungen ist oder mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt wird. Aus der schwefelsauren Lösung wird es durch Ammoniak ausgefällt. Jasmonsemicarbazon ist zum Unterschied von nicht verbundenen Ölbestandteilen mit Wasserdampf nicht überzutreiben. Es wird durch Destillation mit der theoretischen Menge Schwefelsäure zersetzt.

Phenylhydrazinsulfosäure dient zur Isolierung von Isoiron [5]) aus Kostoswurzelöl.

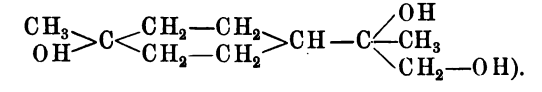
Als Beispiel, wie kompliziert sich manchmal die Reinigung eines natürlich vorkommenden Ketons gestaltet, sei die des Irons nach den Angaben des Patentes Nr. 72 840 [6]) angeführt. Man destilliert den alkoholischen oder ätherischen Extrakt der Iriswurzel mit Dampf. Aus der ätherischen Lösung des Destillates schüttelt man organische Säuren (Myristinsäure, Ölsäure) durch verdünnte Alkalilauge aus. Ester eben dieser Säuren werden durch kalte alkoholische schwache Lauge bei kurzer Einwirkungsdauer (wenige Minuten) verseift. Man bläst nunmehr die wiederum durch Äther gesammelten Riechstoffe mit Dampf ab, indem man die zuerst übergehenden Bestandteile, in denen sich das Iron ansammelt, gesondert auffängt. Kleine Mengen von Aldehyden (Ölsäurealdehyd) werden durch Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd beseitigt. Das rohe Iron wird mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin einige Tage sich selbst überlassen, das Kondensationsprodukt durch Dampfdestillation von Ver-

[1]) Wallach, Ann. 286, 103. — [2]) Kallen, Ber. 6, 1508; 9, 152. — [3]) Compt. rend. 125, 1036. — [4]) Heine u. Co., Leipzig, D. R.-P. Nr. 119890. [5]) Haarmann und Reimer, A.-G., Holzminden, D. R.-P. Nr. 120559. — [6]) Vom 25. April 1893.

unreinigungen befreit und schließlich durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt usw. Jetzt wird man sich wohl zweckmäßiger des p-Bromphenylhydrazins oder des Semicarbazons zur Reinigung bedienen. Den Schluß dieser langen Reihe von Operationen bildet die Destillation im luftverdünnten Raume.

Die Synthesen von Ketonriechstoffen sind wie die der Aldehyde sehr mannigfaltig. Das Ausgangsmaterial stellen, um einige große Gruppen zusammenzufassen, Alkohole, Säuren und anderweitig beschaffte Ketone.

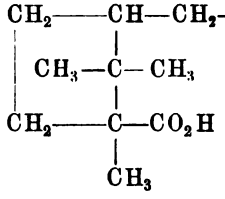
a) Darstellung aus Alkoholen. Sekundäre Alkohole geben bekanntlich bei der Oxydation Ketone. Unter geeigneten Bedingungen verläuft diese glatt. Typisches Beispiel: Menthon[1]) aus Menthol. Zu einer 30° warmen Lösung von 60 g Kaliumbichromat in 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 g Wasser fügt man 45 g Menthol hinzu. Dieses färbt sich sofort unter Bildung einer Chromverbindung schwarz. Unter energischem Schütteln steigt die Temperatur in etwa 30 Minuten auf 53°. Sobald dieser Punkt erreicht ist, zerfließt die feste krümelige Masse, indem sie quantitativ das flüssige Menthon abscheidet. Die Temperatur soll niemals 55° überschreiten. Das Keton wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen, in kleinen Portionen mit Dampf destilliert, mit Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert. Die dem Menthon in Geruch und Geschmack ähnlichen Ketone Methyl-1-cyklohexanon-5, Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5, Methyl-1-Isopropyl-3-cyklohexanon-5 (s-Menthon) werden nach demselben Verfahren erhalten[2]); desgleichen Dihydroeucarvon[3]) aus Dihydroeucarveol, Carvomenthon[4]) (Tetrahydrocarvon) aus Carvomenthol (Tetrahydrocarveol) und Thujamenthon[5]) aus Thujamenthol. In den beiden letzteren Fällen wurde die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung durchgeführt. Isocarvon[6]): Zu einer Lösung von 10 g Isocarveol in 40 ccm Eisessig gibt man allmählich 10 g Chromsäure, gelöst in 10 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird das Keton durch Dampfdestillation und durch sein Oxim gereinigt. Es seien noch folgende Ketone genannt, die durch Oxydation des entsprechenden Alkohols gewonnen werden, aber keine besondere Wichtigkeit beanspruchen können: Methylbutylketon[7]), Methyl-i-butylketon[8]), Methylamylketon[9]), Dihydroisophoron[10]) aus Dihydroisophorol, p-Methyltetrahydroacetophenon[11]) (aus Trioxyhexahydrocymol



---

[1]) Beckmann, Ann. 289, 362; 250, 322. — [2]) Knövenagel, Ann. 297, 154. — [3]) Baeyer, Ber. 27, 1922. — [4]) Derselbe, Ber. 26, 822. — [5]) Wallach, Ann. 286, 104; Ber. 28, 1959. — [6]) Derselbe, Ann. 277, 150; 279, 387. — [7]) Schorlemmer, Ann. 161, 273; Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. 135, 144. — [8]) Kuwschinow, Journ. d. russ. chem. Ges. 19, 204. — [9]) Schorlemmer, Ann. 161, 279. — [10]) Knövenagel, Ann. 297, 198. — [11]) K. Stephan und J. Helle, Ber. 35, 2147.

b) Darstellung aus Säuren. 1. Säuren werden durch Destillation ihrer Kalk- oder Barytsalze in Ketone übergeführt. Destilliert man ein Gemisch der Kalksalze mehrerer Säuren, so erhält man drei Ketone und zwar herrscht die Neigung zur Bildung des gemischten Ketons vor. Aus Dicarbonsäuren werden cyklische Ketone gebildet. Das Erhitzen der Salze wird am besten im luftverdünnten Raume vorgenommen. Ein Zusatz von Natronkalk tut häufig gute Dienste. Partielle Synthese von Campher [1]) aus Homocamphersäure,



Gewinnung von Tanacetophoron [2]) $C_8H_{12}O$, aus der Tanacetogendicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, dem Oxydationsprodukt der Tanacetketocarbonsäure $C_7H_{12}{<}^{COCH_3}_{CO_2H}$ (aus Thujon), von Campherphoron [3]) aus camphersaurem Kalk, von Adipinketon [4]) aus Adipinsäure, von 1-Methyl-3-cyklopentanon [5]) aus β-Methyladipinsäure [6]), von Cyklohexanon [7]) (Pimelinketon), von Suberon [8]), Cyklooctanon [9]), 1,3-Dimethylcyklohexanon-2 [10]) aus 2,6-Dimethylheptandicarbonsäure, von Methyl-n-octylketon [11]) durch Erhitzen eines Gemisches von pelargonsaurem und essigsaurem Baryt.

2. Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle. Die Reaktion wurde trotz der experimentellen Unbequemlichkeiten, die das Arbeiten mit Zinkalkylen mit sich bringt, oft angewandt. $CH_3{-}COCl + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_2C{<}^{Cl}_{O{-}}{-}ZnCH_3$; $(CH_3)_2C{<}^{Cl}_{O{-}}{-}ZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_2CO + HCl + ZnO + CH_4$. Das der ersten Gleichung entsprechende Reaktionsprodukt muß sofort durch Wasser zerlegt werden; sonst wirkt es weiter auf Zinkalkyl ein und erzeugt dann bei Zusatz von Wasser tertiäre Alkohole. Auf diesem Wege wurden besonders die niederen Ketone der Fettreihe gewonnen: Pinakolin [12]) aus Zinkmethyl und Trimethylacetylchlorid, Methylisoamylketon [13]) aus Zink-

[1]) Bredt und v. Rosenberg, Ann. 289, 1. — [2]) Semmler, Ber. 25, 3346 u. 3513. — [3]) Gerhardt und Liès, Ann. 72, 293; Kerp, Ann. 290, 143. — [4]) J. Wislicenus, Ann. 275, 312. — [5]) Semmler, Ber. 25, 3517. — [6]) Darstellung alkylierter Pimelinsäuren; Einhorn, D. R.-P. Nr. 90566 vom 10. Juli 1896. — [7]) Mager, Ann. 275, 362; Baeyer, Ann. 278, 101. — [8]) Boussignault, Ann. 19, 308; Tilley, Ann. 39, 166; Markownikow, Journ. d. russ. chem. Ges. 25, 367. — [9]) Mager, Ann. 275, 364; Derlon, Ber. 31, 1960; Miller u. Tschitschkin, Ann. 307, 375. — [10]) Kipping, Journ. of the chem. soc. 67, 350; vgl. Zelinsky, Ber. 30, 1543. — [11]) Krafft, Ber. 15, 1695. — [12]) Butlerow, Ann. 174, 125. — [13]) Popow, Zeitschr. f. Chem. 1865, 578 und Ann. 145, 283.

methyl und Isobutylacetylchlorid oder aus Zink-i-amyl und Acetylchlorid, Äthyl-n-butylketon[1]) aus Zinkäthyl und n-Valerylchlorid, Äthylamylketon[2]) aus Zinkäthyl und Caproylchlorid, Äthyl-i-amylketon[3]) aus Zinkäthyl und Isobutylacetylchlorid, Äthyl-i-hexylketon[4]) aus Zinkäthyl und Isoamylacetylchlorid, 1,1,2-Trimethyl-3-äthanoyl-cyklopenten-2[5]) aus Zinkmethyl und Isolauronolsäurechlorid.

3. Einwirkung von Säure-chloriden oder -anhydriden auf Benzolkohlenwasserstoffe [Reaktion von Friedel und Crafts][6]). Als Kondensationsmittel dient Aluminiumchlorid, das frisch sublimiert sein muß, wenn man Wert auf hohe Ausbeuten legt. Es kann oft vorteilhaft durch ein Gemisch von Aluminiumfeilspänen und Sublimat ersetzt werden. Als Verdünnungsmittel ist Schwefelkohlenstoff am geeignetsten. Es ist empfehlenswert, erst die Doppelverbindung des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid herzustellen und diese dann mit dem Kohlenwasserstoff in Wechselwirkung zu bringen. Sorgfältiger Ausschluß von Feuchtigkeit ist Bedingung, Erwärmen meist nicht nötig. Darstellung von Acetophenon[7]) aus Acetylchlorid und Benzol, von p-Methoxyacetophenon[8]) aus Acetylchlorid und Anisol. Großes Interesse beanspruchen die nach Veilchen duftenden Ketone, die Verley aus Cymol gewonnen hat[9]).

Cymol wird mit Chloracetylchlorid zu $C_6H_3\langle{}^{C_3H_7}_{CH_3}{}_{CO-CH_2Cl}$, mit Chlorpropionyl- oder Chlorisobutyrylchlorid zu analogen Verbindungen kondensiert. Durch Erhitzen dieser mit fettsauren Salzen erhält man Esterketone der Formel

$$C_6H_3\langle{}^{C_3H_7}_{CH_3}{}_{CO-CH_2-O-CO-CH_3}\ (-O-CO-C_2H_5,\ -O-CO-C_3H_7)$$

bzw.

$$C_6H_3\langle{}^{C_3H_7}_{CH_3}{}_{CO-CH\langle{}^{O-CO-CH_3}_{CH_3}}\ ,$$

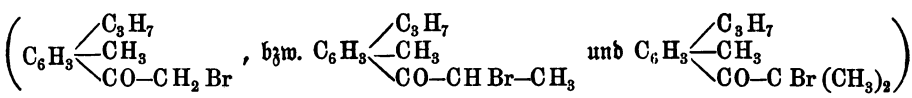
$$C_6H_3\langle{}^{C_3H_7}_{CH_3}{}_{CO-C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}{}^{\text{———}O-CO-CH_3}}\ .$$

Man kann auch Acetyl- oder Propionylchlorid usw. mit Cymol reagieren lassen, die entstandenen fettaromatischen Ketone

$$C_6H_3\langle{}^{CH_7}_{CH_3}{}_{CO-CH_3}\ ,\ \text{bzw.}\ C_6H_3\langle{}^{C_3H_7}_{CH_3}{}_{CO-C_2H_5}$$

im Säurerest bromieren

[1]) Ponzio und de Gaspari, Gaz. chim. ital. 28, II, 272. — [2]) Dieselben, ebenda 28, II, 273. — [3]) Dieselben, ebenda 28, II, 275. — [4]) Dieselben, ebenda 28, II, 277. — [5]) Blanc, Ann. chim. phys. [7] 18, 239. — [6]) Ann. chim. phys. [6] 1, 507. — [7]) Friedel und Crafts, Ann. chim phys. [6] 1, 507 und 14, 455 — [8]) L. Gattermann, R. Ehrhardt und H. Maisch, Ber. 23, 1199. — [9]) D. R.-P. Nr. 101128.



und dann mit einem fettsauren Salz umsetzen.

c) Aromatische Ketone entstehen aus magnesiumorganischen Verbindungen durch Einwirkung auf Nitrile[1]). $C_2H_5–Mg–J + C_6H_5–CN \rightarrow C_6H_5–CO–C_2H_5$. Die Ausbeute ist sehr gut. Benzylchlorid und n-Butyronitril liefern das nach Anis riechende Benzyl-n-propylketon.

d) Eine große Anzahl von Ketonriechstoffen wird aus anderen Ketonen durch Kondensation, Aufbau, Spaltung, Isomerisierung, Reduktion usw. gebildet.

1. Kondensation von Aldehyden mit Ketonen. In erster Linie muß das ψ-Jonon hier behandelt werden, weniger, weil es als Riechstoff Bedeutung hat, als weil es das Ausgangsmaterial für das Jonon, das wichtigste künstliche Aromaticum der letzten Zeit, ist. Durch die Claisensche Reaktion, deren ungemeine Anwendbarkeit oft erprobt war, wurde Citral mit Aceton zu ψ-Jonon kondensiert, das mit dem natürlichen Riechstoff der Iriswurzel, dem Iron, isomer ist und durch geeignete Agenzien in ein drittes Isomere, Jonon, umgelagert werden konnte[2]). $(CH_3)_2C=CH–CH_2–CH_2–C(CH_3)=CH–CHO + CH_3–CO–CH_3 = (CH_3)_2C=CH–CH_2–CH_2–C(CH_3)=CH–CH=CH–CO–CH_3 + H_2O$.

Ein Gemisch gleicher Teile Aceton und Citral wird mehrere Tage lang mit einer Lösung von Barythydrat geschüttelt. Das durch Äther gesammelte Reaktionsprodukt wird in vacuo fraktioniert. Aus der Fraktion vom Siedepunkt 12 = 138° bis 155° werden unangegriffene Ausgangsmaterialien und flüchtige Kondensationsprodukte des Acetons durch Wasserdampf entfernt und schließlich das zurückgebliebene Keton mehrmals im luftverdünnten Raume destilliert.

Die Reinigung des ψ-Jonons kann auch durch verdünnte Natriumbisulfitlösung bewirkt werden, mit der es erst beim Kochen eine klare Lösung gibt. Dieser werden Nichtketone durch Äther entzogen, während etwa anwesendes Citral und Methylheptenon unzersetzbare Sulfosäuren bilden. Die Lösung enthält jetzt nur labiles hydrosulfosaures ψ-Jonon. Sie wird durch Natronlauge bei 0° zerlegt. Das Oxim und Phenylhydrazon sind zur Isolierung nicht geeignet, wohl aber das Semicarbazon, das an die äquivalente Menge Schwefelsäure schon in der Kälte das Keton abgibt[3]).

Die Kondensation des Citrals mit Aceton kann auch durch Chlorkalk bei Anwesenheit von Alkohol bewirkt werden[4]). Anscheinend bildet sich hierbei durch Zersetzung des Chlorkalks freies Calciumhydroxyd oder auch Calcium-

[1]) E. Blaise, Compt. rend. 133, 1217. — [2]) Tiemann und Krüger, Ber. 26, 2691; D. R.-P. Nr. 73089 vom 25. August 1893. — [3]) Tiemann, Ber. 31, 808. — [4]) J. Ziegler, Chem. Ztg. 23, 756; Journ. f. pr. Chem., N. F. 57, 493; O. Doebner, Ber. 31, 1888.

chlorid. Dieses kann auch für sich allein die Vereinigung bewirken: Man kocht 1 kg Aceton, 0,5 kg Citral, 1,5 kg absoluten Alkohol und 1 Liter gesättigte Calciumchloridlösung mehrere Stunden unter Rühren [1]). Die ψ-Jonon-ausbeute nach dem Tiemannschen Verfahren wird wesentlich größer, wenn man die Superoxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder auch die Oxyde der letzteren bei Ausschluß von Wasser auf das Gemisch von Citral und Aceton wirken läßt [2]). Natriumsuperoxyd kondensiert schon in der Kälte; bei Anwendung der anderen Agenzien muß erwärmt werden. Das Ende der Reaktion ist durch das Schwinden des Citralgeruchs gegeben. Jede Verharzung wird vermieden. Die Superoxyde können auch durch sehr schwach alkalische oder in Wasser schwer lösliche Substanzen (Lanthan- und Bleioxyd, basische Salze) ersetzt werden [3]). Es genügt sogar schon das Alkali gewöhnlicher Glassorten, um beim Kochen des Gemisches der Ausgangsstoffe die Bildung von ψ-Jonon zu veranlassen. Schließlich braucht man nur die schwach alkalisch reagierende Lösung der labilen citralhydrosulfosauren Alkalisalze vier bis sechs Stunden mit Aceton zu erhitzen, um ψ-jononhydrosulfosaures Alkalisalz, das dann durch überschüssige Lauge gespalten werden kann, zu erhalten [4]).

ψ-Jonon existiert in zwei stereoisomeren Formen, auf deren Bildung aber die Isomerie der Citrale keinen Einfluß hat. Es ist gleichgültig, ob man natürliches Citral oder künstliches, durch Oxydation von Geraniol, Linalool usw. gewonnenes anwendet. Der Aldehyd braucht ferner nicht chemisch rein zu sein. Man kann eine citralreiche Fraktion eines ätherischen Öles zur Kondensation mit Aceton bringen und das ψ-Jonon auf dem angegebenen Wege reinigen [5]).

Die Reaktion ist nach zwei Seiten hin erweiterungsfähig. An die Stelle des Acetons können homologe Ketone, Methyläthylketon, Methylpropylketon, ferner auch Mesityloxyd treten [6]). Schüttelt man z. B. gleiche Gewichtsteile Citral und Methyläthylketon mehrere Tage mit verdünnter Natronlauge, so resultiert Methyl-ψ-jonon, das wie das niedrige Homologe schwach und charakteristisch riecht, ohne ein Riechstoff zu sein. Citral und Mesityloxyd vereinigen sich zu „ψ-Janthon“ [7]), dem die Formel $(CH_3)_2$–C=CH–CH_2–CH_2–C(–CH_3)=CH–CH=CH–CO–CH=C$(CH_3)_2$ zukommen muß. Die Bildung der höheren ψ-Jonone geht langsamer als die der Mutterstubstanz vonstatten.

Statt des Citrals können auch andere Aldehyde der Claisenschen Reaktion unterworfen werden. Citronellal wird mit Aceton zu Dihydro-ψ-jonon kondensiert [8]), das durch einen starken Dampfstrom abgeblasen und durch mehrfache Vakuumdestillation gereinigt wird. Camphenylanaldehyd liefert Camphenylanaceton, C_9H_{15}–CH=CH–CO–CH_3 [9]), das seines angenehmen

---

[1]) J. Ziegler, Amer. Pat. Nr. 601193 vom 22. März 1898. — [2]) Georg Kayser, D. R.-P. Nr. 127661. — [3]) D. R.-P. Nr. 130457. — [4]) D. R.-P. Nr. 122466. — [5]) Vgl. D. R.-P. Nr. 138939 vom 20. Mai 1897. — [6]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 75120 vom 8. Sept. 1893. — [7]) Farbwerke L. Durand, Huguenin u. Co., Basel und Hüningen (Elsaß), und Philippe Barbier, Lyon, D. R.-P. Nr. 118288 vom 2. Juli 1898. — [8]) D. R.-P. Nr. 75120. — [9]) Schering, D. R.-P. Nr. 138211 vom 30. März 1902.

Geruches wegen in der Parfümerie Anwendung finden soll. Die beiden Cyklocitrale geben mit Aceton und homologen Ketonen direkt Veilchenketone, α- und β-Jonon[1]), bzw. homologe Jonone[2]), die gleichfalls in einer α- und β-Modifikation existieren. Man gelangt zu theoretischen Ausbeuten, wenn man z. B. β-Cyklocitral mit der dreifachen Menge Aceton und einer Lösung von 0,05 g Natrium in Eitelalkohol bis zum Verschwinden des Citralgeruches stehen läßt, mit etwas Weinsäure ansäuert, das Aceton verjagt und das β-Jonon mit Dampf destilliert[3]). Besteht das Cyklocitral im wesentlichen aus der α-Verbindung, so resultiert auch in der Hauptsache α-Jonon[4]).

Der im D. R.-P. Nr. 103653 beschriebene Aldehyd kondensiert sich mit Aceton bei Anwesenheit von Natriumäthylat zu Dihydrojonon[5]).

Schüttelt man ein Gemisch von Isovaleraldehyd und Aceton mit 10prozentiger Natronlauge, so entsteht Methylheptenon[6]).

Anhangsweise sei erwähnt, daß man auch Ketone einer Selbstkondensation unterwerfen kann. Als Ausgangsmaterial für Riechstoffe ist namentlich Isophoron[7]) zu berücksichtigen. Man überläßt 1 Liter Aceton mit alkoholhaltigem Natriumäthylat (aus 70 g Natrium) zehn Tage sich selbst, die Fraktion vom Siedepunkt 15 bis 16 = 90° bis 100° enthält das Keton. Es wird vom Mesityloxyd durch schweflige Säure getrennt, mit der sich letzteres viel schneller als ersteres vereinigt. Ausbeute 14 Proz. des Acetons. Noch glatter verläuft der Prozeß, wenn Natriumamid an die Stelle des Natriumäthylats tritt[8]), während bei Anwendung von HCl-Gas bekanntlich Mesityloxyd und Phoron auftreten[9]).

Synthetisches Pulegon durch Einwirkung von Aceton auf Methylhexanon[10]), 1-Methyl-2-äthanoyl-1-cyklohexan[11]) durch Autokondensation von Diacetylpentan (CH_3–CO–C_5H_{10}–CO–CH_3).

2. Isomerisierung von Ketonen. Eine Reihe von Ketonen wird durch mehr oder weniger starke Säuren oder durch Hitze in isomere Ketone verwandelt. Die größte praktische Bedeutung hat die Umlagerung von ψ-Jonon zu Jonon. Alle Verbindungen der Citralreihe werden, wie mehrfach erwähnt, durch Mineralsäuren in cyklische Isomere übergeführt[12]). Nach den Patentangaben[13]), die jetzt nicht mehr befolgt werden, wird ein Gemisch von 20 Tln. ψ-Jonon, 100 Tln. Wasser, 25 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 100 Tln. Glycerin mehrere Stunden lang gekocht. Der Riechstoff wird durch Vakuumdestillation oder durch sein Semicarbazon gereinigt. Das p-Bromphenylhydrazon wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht aufgespalten. Die Isomerisierung

---

[1]) Haarmann und Reimer, A.-G., D. R.-P. Nr. 116637. — [2]) Dieselben, D. R.-P. Nr. 133758. — [3]) Tiemann, Ber. 33, 3722. — [4]) D. R.-P. Nr. 139959 vom 20. November 1901. — [5]) Jakob Wilhelm Krauth, D. R.-P. Nr. 105796. — [6]) Georges Léser, Bull. [3] 17/18, 108; Tiemann und Tigges, Ber. 33, 561. — [7]) Kerp, Ann. 290, 137; Kerp und Müller, Ann. 299, 194. — [8]) D. R.-P. Nr. 134982; Ber. 35, 2321. — [9]) Claisen, Ann. 180, 4. — [10]) Wallach, Ber. 29, 2955. — [11]) Kipping, Perkin, Journ. of the chem. soc. 57, 16. — [12]) D. R.-P. Nr. 75062; Tiemann und Semmler, Ber. 26, 2708. — [13]) D. R.-P. Nr. 73089 vom 25. August 1893.

kann durch die verschiedensten Säuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, Phosphor-, Arsen-, Oxal-, Ameisen-[1]), Salpeter- und Chromsäure[2]) erfolgen. Läßt man stärkere Säuren zu lange wirken, so verharzt viel Material; schwächere lassen viel ψ-Jonon unverändert[3]). Das Jonon ist meist ein Gemisch der beiden α und β genannten Isomeren. Doch hat man es in der Hand, unter Umständen nur die eine oder andere Spielart zu erzeugen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelangt man im wesentlichen zu β-, mit konzentrierter Phosphorsäure zu α-Jonon. Aus dem käuflichen Riechstoff kann man leicht β-Semicarbazon herstellen, aus dessen Filtrat fast reines α-Jonon. Löst man Jonon in Alkalibisulfit bzw. in Alkalisulfit und Essigsäure, so kristallisiert aus der eingedampften Lösung das Alkalisalz der Hydrosulfosäure des α-Jonons aus[4]). Destilliert man die Lösung aber mit Wasserdampf, so wird überwiegend β-Jonon freigemacht, während die zurückbleibende Flüssigkeit mit Alkalilauge die andere Modifikation abspaltet. Enthält das Jonon nur geringe Mengen der β-Substanz, so kombiniert man beide Methoden, indem man erst α-hydrosulfosaures Alkalisalz auskristallisieren läßt und dann die Mutterlauge mit Dampf behandelt. Zu bemerken ist noch, daß auch reines α-Jonon durch Schwefelsäure zum Teil zu der β-Spielart isomeriert wird[5]).

Die Umlagerung der homologen ψ-Jonone in Riechstoffe verläuft genau so wie die der Mutterfubstanzen. Nur die Inversion mit konzentrierten Säuren führt zu einheitlichen Körpern[6]). Konzentrierte Schwefelsäure liefert wieder α-Verbindungen, Ameisen- oder Phosphorsäure die Isomeren der β-Reihe. Ianthon (aus Mesityloxyd) ist, wenn frei von Jonon, fast geruchlos. Die Trennung beider macht keine Schwierigkeiten, weil sich Ianthon nicht mit Phenylhydrazin und dessen Sulfosäure verbindet[7]).

Kocht man Thujon 8 bis 10 Stunden mit der dreifachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O), so geht es in das isomere Isothujon über[8]). Dihydrocarvon wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure in Carvenon umgelagert[9]), desgleichen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[10]). Carvon wird in Eucarvon umgewandelt, wenn man sein Hydrobromat mit methylalkoholischer Kalilauge erhitzt[11]), analog Dihydrocarvon in Carvon[12]), Thujon in Carvotanaceton[13]), wenn es 24 Stunden einer Temperatur von 280° ausgesetzt wird, Carvon in Carvenon[14]) bei längerem Kochen.

3. Synthese von Ketonriechstoffen durch Vermittlung von Acetessigester- oder Acetylacetonderivaten.

Alkylierte Acetessigester oder Acetylacetone werden durch längeres Erhitzen mit verdünnten Alkalien (10proz. Kalilauge, Barytwasser usw.) in substituierte Acetone, Kohlensäure und Alkohol (bzw. Säuren) gespalten. Man

---

[1]) Haarmann und Reimer, A.-G., D. R.-P. Nr. 129027. — [2]) Dieselben, D. R.-P. Nr. 132222. — [3]) Ber. 31, 808 ff. — [4]) Haarmann und Reimer, A.-G., D. R.-P. Nr. 106512. — [5]) Vgl. D. R.-P. Nr. 138100 vom 2. Oktober 1897. — [6]) D. R.-P. Nr. 127424. — [7]) D. R.-P. Nr. 127831 vom 12. Juni 1900. — [8]) Wallach, Ann. 286, 101. — [9]) Baeyer, Ber. 27, 1917. — [10]) Wallach, Ann. 286, 129. — [11]) Baeyer, Ber. 27, 812. — [12]) Derselbe, Ber. 27, 1915. — [13]) Semmler, Ber. 25, 895. — [14]) Baeyer, Ber. 27, 1917.

erhält Methyläthylacetone[1]) aus Methyläthylacetessigester, Methylisobutylacetone[2]) aus Isopropylacetessigester, Methyl-α-methylbutylketon[3]) aus Methylpropylacetessigester, Methyl-α-äthylpropylketon[4]) aus Diäthylacetessigester oder Diäthylacetylaceton[5]), Methyl-α-methylisobutylketon[6]) aus Methylisopropylacetessigester, Methyl-n-octylketon[7]) aus Heptylacetessigester, Methyl-2-äthanoylzyklopentan aus Methylacetylpentamethylencarbonsäureester, , Methyl-2-äthanoyl-1-cyklopenten aus Diacetyladipinsäureester, 1,4-Dimethyl-2-äthanoyl-1-cyklopenten aus Methyldiacetyladipinsäureester, 2-Methylhepten-2-on-6 (Methylheptenon)[8]) aus dem Diketon, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH(COCH_3)_2$, Methyl-β-methylhexylketon aus sek. Hexylacetessigester.

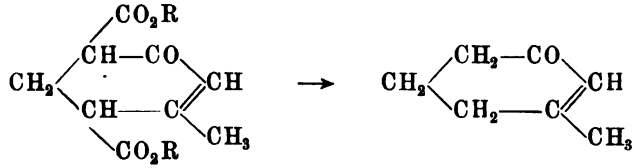
Citral kondensiert sich mit Acetessigester zu Citralidenacetessigester, $C_9H_{15}{-}CH{=}C{<}^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}$, am besten, wenn man das Gemisch bei sehr niedriger Temperatur mit etwas Piperidin versetzt[9]) oder mit Natriumacetat, Eisessig und Essigsäureanhydrid nicht zu hoch erwärmt[10]). Dieser Ester wird durch Destillation in vacuo in ein für Riechzwecke unbrauchbares Produkt umgewandelt, kann aber durch fraktionierte Dampfdestillation von unveränderten Ausgangsmaterialien befreit werden. Er wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen, durch konzentrierte in ψ-Jonon übergeführt[11]), durch konzentrierte Schwefelsäure in Cyklocitralidenacetessigester, β-Jononcarbonsäureester[12]) (Siedepunkt 11 = 160°; d_{19} = 1,0387; n_D = 1,5110; Schmelzpunkt = 49°). Der neue Ester wird in normaler Weise zu β-Jononcarbonsäure[13]) (Schmelzpunkt = 208°; schwer in Äther, Alkohol und Benzol löslich) verseift, welche durch Kochen mit Alkalien oder durch Erhitzen im Kohlensäurestrom β-Jonon[14]) liefert. Genau der gleiche Weg führt vom Acetylaceton zu dessen Citralidenverbindung, zum Acetyljonon und schließlich zum Jonon[15]).

Man kann 2 Mol. Acetessigester durch Aldehyde verkuppeln[16]). An den zunächst entstehenden Alkylidenacetessigester lagert sich das zweite Molekül an. Sekundäre Basen, wie Diäthylamin und Piperidin, sind die besten Kondensationsmittel. Gute Kühlung der in berechneten Mengen anzuwendenden Komponenten muß längere Zeit (fünf bis sechs Stunden) unterhalten werden. Die Alkylidenbisacetessigester werden durch intermolekülе Kondensation zu Ringen

---

[1]) Wislicenus, Ann. 219, 308. — [2]) Frankland und Duppa, Ann. 145, 82. — [3]) Jones, Ann. 226, 293. — [4]) Frankland und Duppa, Ann. 138, 212. — [5]) Combes, Ann. chim. phys. [6] 12, 250. — [6]) Romburgh, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 5, 233. — [7]) Jourdan, Ann. 200, 106. — [8]) Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122, 1423. — [9]) E. Knövenagel, Ber. 29, 172; 31, 730. — [10]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 124227. — [11]) Ber. 35, 39. — [12]) Haarmann und Reimer, A.-G., D. R.-P. Nr. 124227 und 124228 vom 31. März 1898. — [13]) D. R.-P. Nr. 124228. — [14]) D. R.-P. Nr. 126959. — [15]) D. R.-P. Nr. 126960. — [16]) Knövenagel und A. Klages, Ann. 281, 94; Paul Rabe und Fritz Elze, Ann. 323, 83.

zusammengeschweißt, welche bei mehrtägigem Kochen mit der zehnfachen Menge 10proz. Schwefelsäure Cyklohexenone liefern. $CH_2O + 2\,CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO_2R = CH_2\left(CH{<}\begin{matrix}COCH_3\\CO_2R\end{matrix}\right)_2 \rightarrow$



Aus Methylen-bis-acetessigester: 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen, aus Äthyliden-bis-acetessigester: 3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen, aus Isobutyliden-bis-acetessigester: 3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen, aus Isovaleraldehyd: 3-Methyl-5-isobutyl-Δ_2-keto-R-hexen, aus Önanthol: 3-Methyl-5-hexyl-Δ_2-keto-R-hexen.

Das Reaktionsprodukt aus Acetessigester und Mesityloxyd,

$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{-}CH{<}\begin{matrix}CO{-}CH_3\\CO_2{-}C_2H_5\end{matrix}$, gibt bei der Verseifung usw. Isophoron[1]).

4. Spaltung von Ketonen[2]). Pulegon zerfällt beim Kochen mit Ameisensäure[3]) oder beim Erhitzen mit Wasser (4 bis 5 Tle.) auf 250° in Aceton und Methylcyklohexanon[4]), ganz ähnlich wie Citral durch Kochen mit Pottaschelösung in Acetaldehyd und Methylheptenon (Verley). Zweckmäßig läßt man Schwefelsäure ($50\,H_2SO_4 + 10\,H_2O$) kurze Zeit auf Pulegon einwirken[5]).

5. Reduktion von Ketonen. Man kocht ein Gemisch von 20 ccm Carvon, 100 g Wasser, 50 g Zinkstaub, 75 g 33proz. Kalilauge und 250 ccm Alkohol vier bis fünf Stunden lang. Nach Verschwinden des Carvongeruchs destilliert man das gebildete Dihydrocarvon[6]) mit Dampf über.

Durch vorsichtige Reduktion wird auch in den Cyklohexenonen die Doppelbindung gelöst (Cyklohexanone; Knövenagel).

Bei der Behandlung des Mesityloxyds mit Natriumamalgam werden 2 Mol. des Ketons zu Desoxymesityloxyd verkuppelt[7]).

Die künstliche Darstellung von Campher aus dem billigen Terpentinöl ist ein Problem von hervorragender praktischer Bedeutung. Destilliert man Pinenhydrochlorat über schwach erhitzten Natronkalk, so erhält man Campher, dessen Hydrochlorat durch Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig in Borneol übergeht. Der Alkohol wird dann in üblicher Weise oxydiert. Der Weg kann

---

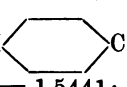
[1]) E. Knövenagel und E. Fischer, Ann. 297, 200. — [2]) Vgl. auch die Acetessigestersynthesen. — [3]) Klages, Ber. 32, 2567. — [4]) Wallach, Ann. 289, 337. — [5]) Zelinsky, Ber. 30, 1532. — [6]) Wallach und Schrader, Ann. 279, 377. — [7]) Claisen, Ann. 180, 7; Harries und Eschenbach, Ber. 29, 387.

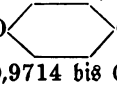
dadurch abgekürzt werden, daß man Pinenhydrochlorat direkt mit dem genannten Acetylierungsmittel bei 250° behandelt, um ein Gemisch von Campher und Borneolacetat zu erhalten [1]). Noch einfacher gestaltet sich der Prozeß nach den Angaben eines neueren Patentes [2]). Wasserfreies Pinen (Terpentinöl) wird mit wasserfreier Oxalsäure auf Temperaturen über 100° erhitzt. Es resultiert ein hauptsächlich aus Campher, Borneol-ameisensäureester und -oxalsäureester bestehendes Gemenge, das mit Kalk verseift und durch Bichromatmischung völlig zu Campher oxydiert wird. 350 Tle. Terpentinöl geben etwa 100 Tle. Campher. Die Ameisensäure entsteht durch Zersetzung von Oxalsäure [3]).

Camphenylon [4]) wird durch Oxydation von Camphen oder Camphylglykol erhalten, Fenchocamphoron [5]) durch Oxydation von oxyfenchensaurem Kali, Cyklopentanonpinakolin [6]) (Tetramethylencyklohexanon-2) aus dem Cyklopentanonpinakon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (wie Pinalkolin aus Pinakon).

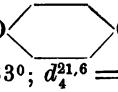
Phenole und Phenoläther.

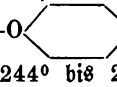
Einwertige Phenole und ihre Äther:

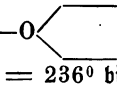
Chavicol, Allylphenol: OH  $CH_2—CH=CH_2$; Siedepunkt 760 = 237°; $d_{18} = 1{,}033$; $n_D = 1{,}5441$; riecht charakteristisch aromatisch.

Estragol, Methylchavicol: $CH_3—O$  $CH_2—CH=CH_2$; Siedepunkt 760 = 215° bis 216°; $d_{15} = 0{,}9714$ bis $0{,}972$; $n_D^{16} = 1{,}52355$; riecht schwach anisartig.

Chavicoläthyläther: $C_2H_5—O$ $CH_2—CH=CH_2$; Siedepunkt = 232°; $d_{15} = 0{,}955$; riecht schwach anisartig.

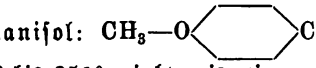
Anethol, p-Propenylphenolmethyläther: $CH_3—O$  $CH=CH—CH_3$; Schmelzpunkt = 21,1°; Siedepunkt 751 = 233°; $d_4^{21,6} = 0{,}9855$; $n_D = 1{,}5624$; Träger des Anisgeruchs.

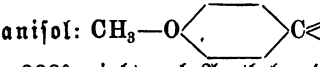
p-Butenylanisol: $CH_3—O$  $CH=CH—C_2H_5$; Schmelzpunkt = 17°; Siedepunkt = 244° bis 247°; $d_{30} = 0{,}9733$; riecht anisartig.

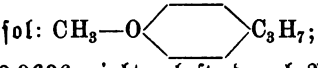
p-i-Butenylanisol: $CH_3—O$  $CH=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 8,5° bis 9°; Siedepunkt = 236° bis 237°; riecht anisartig.

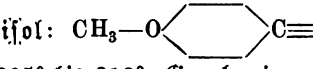
---

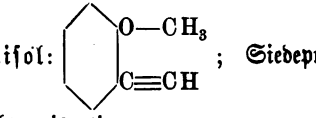
[1]) J. E. Marsh und R. Stockdale, Journ. of the chem. soc. 1890, **1**, 961. — [2]) The Ampère Electro-Chemical Company, Jersey City, D. R.-P. Nr. 134553 vom 13. September 1900. — [3]) Chem. Centralbl. 1902, **2**, 975. — [4]) Wagner, Journ. d. russ. chem. Ges. **28**, 76; Jagelki, Ber. **32**, 1499. — [5]) Wallach, Ann. **300**, 315. — [6]) Meiser, Ber. **32**, 2055.

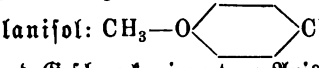
p-i-Pentenylanisol:  ; Siedepunkt = 248° bis 251°; riecht anisartig.

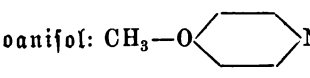
ψ-Propenylanisol:  ; Schmelzpunkt = 32°; Siedepunkt = 222°; riecht nach Anethol und Estragol.

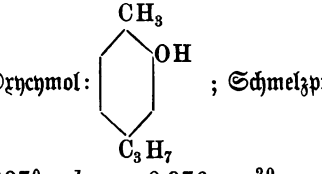
p-Propylanisol:  ; Siedepunkt 760 = 214° bis 215,5°; d_0 = 0,9636; riecht anhaftend nach Anis.

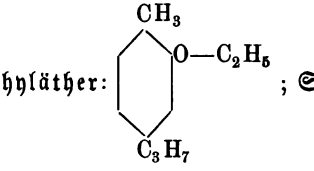
p-Äthinylanisol:  ; Schmelzpunkt = 28,5°; Siedepunkt 205° bis 212°; Geruch erinnert an Anisaldehyd.

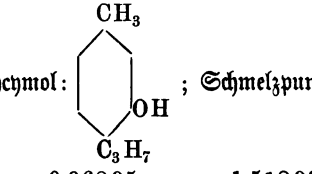
o-Äthinylanisol:  ; Siedepunkt 11 = 85° bis 88°; d_{17} = 1,008; riecht anisartig.

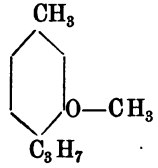
p-Bromvinylanisol:  ; Schmelzpunkt = 54,5°; Geruch und Geschmack erinnert an Anis und Fenchel.

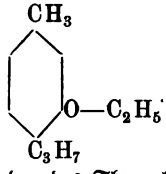
p-Diazoimidoanisol:  ; Schmelzpunkt = 36°; riecht stark nach Anis.

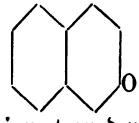
Carvacrol, Oxycymol:  ; Schmelzpunkt = 0,5°; Siedepunkt 760 = 236° bis 237°; d_{20} = 0,976; n_D^{20} = 1,52338; riecht charakteristisch, thymianähnlich.

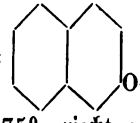
Carvacroläthyläther:  ; Siedepunkt = 235°; Geruch erinnert an Carotten.

Thymol, Oxycymol:  ; Schmelzpunkt = 50° bis 51°; Siedepunkt = 232°; d_4^{24} = 0,96895; n_D = 1,51893; riecht charakteristisch nach Thymian.

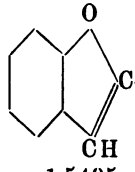
Thymolmethyläther:  ; Siedepunkt = 216,7°; d_0 = 0,954; Geruch erinnert an den des Thymols.

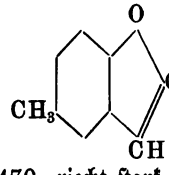
Thymoläthyläther:  ; Siedepunkt = 226,9°; d_0 = 0,9334; Geruch erinnert an den des Thymols.

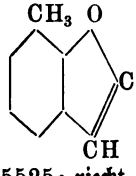
β-Naphtolmethyläther, Nerolin:  ; Schmelzpunkt = 70°; Siedepunkt = 274°; Geruch erinnert an den des Neroliöls.

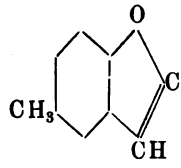
β-Naphtoläthyläther, Bromelia:  ; Schmelzpunkt = 37°; Siedepunkt 760 = 274° bis 275°; riecht ananasartig; nach Akazien (Klimont).

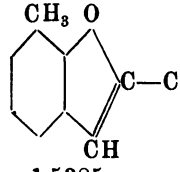
Phenyläther: $C_6H_5—O—C_6H_5$; Schmelzpunkt = 28°; Siedepunkt = 252° bis 253°; riecht nach Geranien.

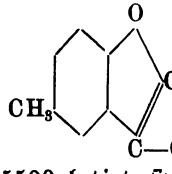
1-Methylcumaron:  ; Siedepunkt = 189° bis 191°; d_{14} = 1,0505; n_D^{15} = 1,5495; hat angenehmen Geruch.

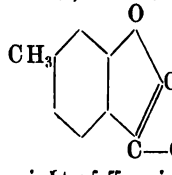
4-Methylcumaron:  ; Siedepunkt = 197° bis 199°; d_{15} = 1,0467; n_D^{16} = 1,5470; riecht stark und anhaftend, nicht unangenehm.

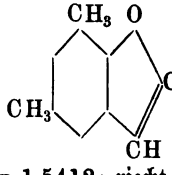
6-Methylcumaron:  ; Siedepunkt = 190° bis 191°; d_{19} = 1,0490; n_D^{17} = 1,5525; riecht angenehm.

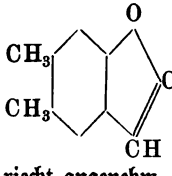
1,4-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt = 211° bis 213°; $d_{10} = 1{,}0491$.

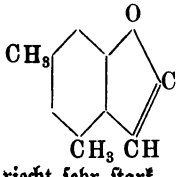
1,6-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt = 208° bis 209°; $d_{11} = 1{,}060$; $n_D^{15} = 1{,}5385$.

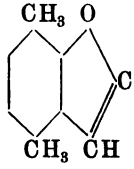
2,4-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt 747 = 218° bis 220°; $d_{11} = 1{,}0445$; $n_D^{16} = 1{,}5500$; hat intensiven, lange anhaftenden Geruch.

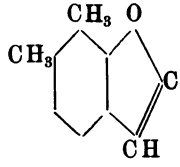
2,5-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt = 222°; $d_{20} = 1{,}0456$; $n_D^{20} = 1{,}5505$; riecht pfefferminzähnlich.

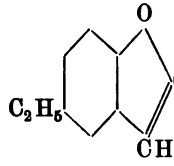
4,6-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt = 221° bis 222°; $d_{16} = 1{,}036$; $n_D^{16} = 1{,}5412$; riecht stark.

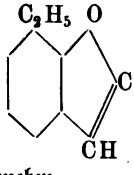
4,5-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt = 221°; $d_{15} = 1{,}060$; $n_D^{15} = 1{,}5515$; riecht angenehm, sehr anhaftend.

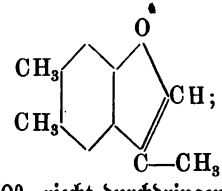
3,5-Dimethylcumaron:  ; Siedepunkt = 219°; $d_{20} = 1{,}037$; $n_D^{21} = 1{,}5485$; riecht sehr stark.

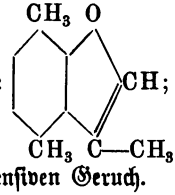
3,6-Dimethylcumaron:  Siedepunkt = 216°; d_{17} = 1,041; n_D^{17} = 1,5490.

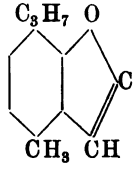
5,6-Dimethylcumaron:  Siedepunkt = 218°; d_{20} = 1,038; n_D^{20} = 1,5478.

4-Äthylcumaron:  Siedepunkt = 217° bis 218°; d_{20} = 1,032; hat den intensivsten und anhaftendsten Geruch aller Cumarone.

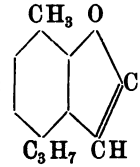
6-Äthylcumaron:  Siedepunkt = 215°; d_{24} = 1,033 n_D = 1,538; riecht angenehm.

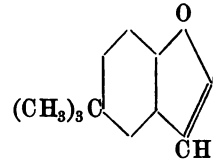
2,4,5-Trimethylcumaron:  Schmelzpunkt = 40,5°; Siedepunkt = 249° bis 250°; riecht durchdringend, an Campher und Pfefferminz erinnernd.

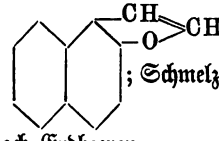
2,3,6-Trimethylcumaron:  Schmelzpunkt = 55°; Siedepunkt 760 = 243°; hat intensiven Geruch.

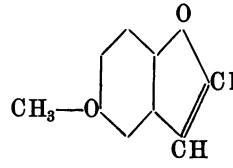
3,6-Methyl-i-propylcumaron:  Siedepunkt = 241°

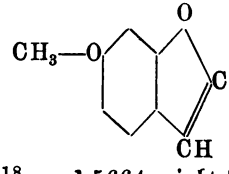
bis 242°; $d_{16} = 1{,}0145$; $n_D^{16} = 1{,}5363$; riecht anhaftend, entfernt an Thymol erinnernd.

3,6-i-Propylmethylcumaron:  ; Siedepunkt = 238° bis 240°; n 17 = 1,0166; $n_D^{17} = 1{,}5294$; riecht stark aromatisch.

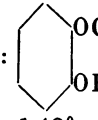
4-tert-Butylcumaron:  ; Siedepunkt = 238° bis 241°; Geruch intensiv, an gewisse Birnensorten erinnernd.

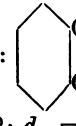
β-Naphto-α-furan:  ; Schmelzpunkt = 60° bis 61°; Siede- = 284° bis 286°; riecht nach Erdbeeren.

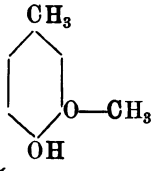
4-Methoxycumaron:  ; Siedepunkt = 230° bis 240°; Geruch eigentümlich süßlich, sehr anhaftend.

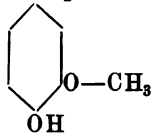
5-Methoxycumaron:  ; Siedepunkt = 232° bis 233°; $d_{16} = 1{,}1567$; $n_D^{18} = 1{,}5664$; riecht sehr stark und süßlich.

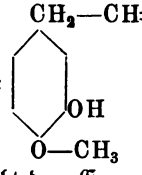
Zweiwertige Phenole und ihre Äther:

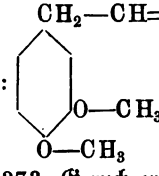
Guajakol, Brenzkatechinmethyläther:  ; Schmelzpunkt = 31° bis 32°; Siedepunkt = 205,1°; $d_{15} = 1{,}43^0$; riecht angenehm aromatisch.

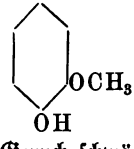
Veratrol, Brenzkatechindimethyläther:  ; Erstarrungspunkt = 15°; Siedepunkt = 205° bis 206°; $d_{15} = 1{,}086$; riecht eigenartig.

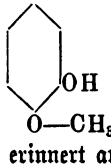
Kreosol, Methylguajakol:  ; Siedepunkt = 218° bis 220°; riecht angenehm aromatisch.

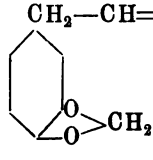
Eugenol, Allylguajakol:  ; Siedepunkt 749 = 252°; $d_{14,5} = 1{,}072$; $n_D = 1{,}5439$; Träger des Nelkenölgeruchs.

Chavibetol, Betelphenol, Allylguajakol:  ; Siedepunkt 760 = 254° bis 255°; $d_{15} = 1{,}067$; riecht dem Eugenol ähnlich.

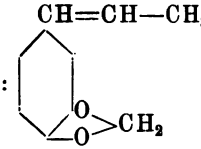
Eugenolmethyläther, Allylveratrol:  ; Siedepunkt 248° bis 249°; $d_{11} = 1{,}041$; $n_D = 1{,}5373$; Geruch erinnert an Eugenol.

Isoeugenol, Propenylguajakol:  ; Siedepunkt 760 = 258° bis 262°; $d_{16} = 1{,}080$; Geruch schwächer und anders als der des Eugenols.

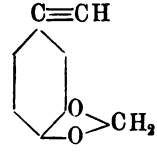
Isochavibetol:  ; Schmelzpunkt = 92°; Siedepunkt 19 = 147°; Geruch erinnert an Nelken und Vanille, Geschmack gewürzhaft.

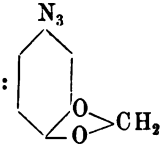
Safrol, Allylbrenzkatechinmethylenäther:  ; Schmelz-

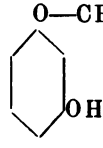
punkt = 11°; Siedepunkt 759 = 233°; d_{15} = 1,108; n_D^{17} = 1,53836; Träger des Geruchs des Sassafrasöles.

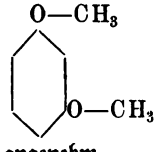
Isosafrol, Propenylbrenzkatechinmethylenäther:  ;

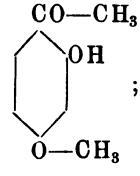
Siedepunkt 760 = 246° bis 248°; Geruch schwächer als der des Safrols, aber ähnlich.

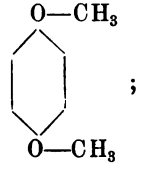
Methylendioxyphenylacetylen:  ; riecht piperonalähnlich.

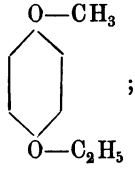
Diazoimidobrenzkatechinmethylenäther:  ; Schmelzpunkt = 128° bis 130°; Geruch erinnert an Piperonal und Anis.

Resorcinmethyläther:  ; Siedepunkt = 243° bis 244°; riecht sehr angenehm.

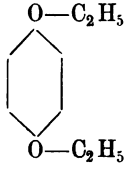
Resorcindimethyläther:  ; Siedepunkt 759,4 = 214° bis 215°; d_4^0 = 1,0803; riecht angenehm.

Päonol, Oxymethoxyacetophenon:  ; Schmelzpunkt = 50°; riecht aromatisch gewürzhaft.

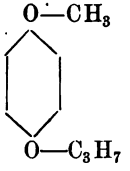
Hydrochinondimethyläther:  ; Schmelzpunkt = 55° bis 56°; riecht sehr angenehm.

Hydrochinonmethyläthyläther,  ; Schmelzpunkt = 39°;

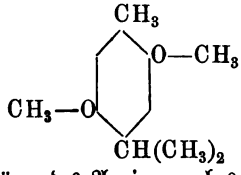
riecht nach Fenchelöl.

Hydrochinondiäthyläther:  ; Schmelzpunkt = 71° bis

72°; riecht anisartig.

Hydrochinonmethylpropyläther:  ; Schmelzpunkt =

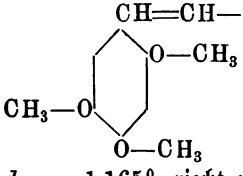
24°; riecht fenchelartig.

Thymohydrochinondimethyläther:  ; Siede-

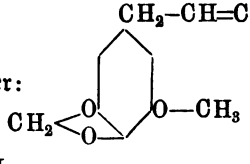
punkt = 248° bis 250°; d_{22} = 0,998; Träger des Arnicageruches.

Dreiwertige Phenoläther:

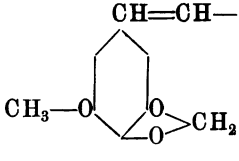
Asaron, Propenyloxyhydrochinontrimethyläther:

 ; Schmelzpunkt = 67°; Siedepunkt = 296°,

d_{18} = 1,165°; riecht eugenolähnlich.

Myristicin, Allylpyrogallolmethylmethylenäther:  ;

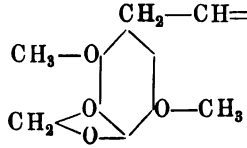
flüssig.

Isomyristicin:  ; Schmelzpunkt = 44° bis

45°; Siedepunkt 10 = 142° bis 149°; d_{25} = 1,1501; riecht intensiv nach Mais.

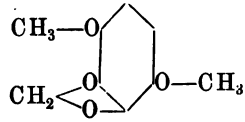
Vierwertige Phenoläther:

Apiol, Allyltetroxybenzoldimethylmethylenäther:



; Schmelzpunkt = 30°; Siedepunkt 760 = 294°. Träger des Geruchs des Petersiliensamenöls.

Isoapiol, Propenyltetroxybenzoldimethylmethylenäther:



; Schmelzpunkt = 55° bis 56°; Siedepunkt = 304°; riecht petersilienähnlich.

Nicht alle in der Tabelle aufgeführten Phenole und Phenoläther sind als Riechstoffe geschätzt. Einige (z. B. Thymol) finden in der Medizin Anwendung, andere, wie Isoeugenol, Isosafrol, Guajakol usw. bilden wertvollstes Ausgangsmaterial wichtigster Aromatica und müssen deshalb gleichfalls hier behandelt werden. Die Phenole sind sehr weit verbreitet; sie werden nicht nur aus ätherischen Ölen, sondern zum Teil auch aus Buchenholzteer gewonnen. Daß ich den Phenolen die Cumarone angliedere, bedarf wohl keiner Erklärung. Sie sind als Phenoläther aufzufassen und diesen in jeder Beziehung ähnlich.

Der Nachweis und die Identifizierung freier Phenole sind unschwer, weil letztere durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von Nichtphenolen getrennt und alsdann durch ihren Geruch, durch Farbreaktionen und kristallisierte Derivate erkannt werden können. Phenoläther kommen selten als komplizierte Gemische vor. Nur freie Phenole zeigen die bekannte Farbreaktion mit Eisenchlorid, die wie alle ähnlichen Reaktionen keine charakterisierende Bedeutung hat. Immerhin sei erwähnt, daß Carvacrol durch einen Tropfen Eisenchloridlösung bei Gegenwart von Alkohol grün gefärbt wird, Guajakol smaragdgrün, Eugenol blau, Chavibetol blaugrün, Chavicol in wässeriger Lösung blau, Resorcinmethyläther schwach violett. Alle Phenole mit ungesättigter Seiten- (Allyl- oder Propenyl-) gruppe geben mit konzentrierter Schwefelsäure intensive, meist rote, verschiedentlich nüancierte Färbungen, die wir auch bei den Cumaronen wiederfinden. Thymol löst sich in einem Gemisch von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure rotviolett (charakteristisches Absorptionsspektrum!)

Die Hydroxylgruppe der Phenole kann wie die der Alkohole durch Magnesiumjodmethyl nachgewiesen werden. Zersetzt man die Doppelverbindung mit Wasser, so entwickelt sich Methan.

Geeignet zum Nachweis bestimmter Phenole sind die Benzoësäure- und Phenylcarbaminsäureester. Zu ersteren gelangt man auf dem üblichen Wege, wenn man die alkalische Phenollösung mit Benzoylchlorid (Schotten-Baumann) schüttelt. L. Claisen[1]) fügt der Benzollösung der Komponenten Pottasche hinzu, um theoretische Ausbeute zu erzielen. Ebenso glatt gelingt die Benzoylierung, wenn man die freiwerdende Salzsäure durch Pyridin bindet[2]). Benzoylthymol schmilzt bei 32°, Benzoyleugenol bei 69° bis 70°, Benzoylisoeugenol bei 103° bis 104°, Benzoylbetelphenol bei 49° bis 50°.

Die Phenylcarbaminsäureester werden durch Erhitzen mit Phenylisocyanat und etwas Aluminiumchlorid erhalten. Die Verbindung des Carvacrols schmilzt bei 140°, die des Thymols bei 104°, des Eugenols bei 95,5°.

Die Fähigkeit der Phenole, mit Chloressigsäure bei Anwesenheit von Alkali in Glykolsäuren überzugehen, hat man bislang noch nicht zu Identifizierungsbestimmungen ausgenutzt. Die Säure aus Guajakol schmilzt bei 120°, aus Thymol bei 148°, aus Carvacrol bei 149°, aus Eugenol bei 80° bis 81°, aus Isoeugenol bei 116°.

Auch die Nitrosochloridderivate der Propenylverbindungen können gegebenenfalls die Bestimmung eines Phenols ermöglichen. Nitrosochloridanethol, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf ein Gemisch von Anethol und Äthylnitrit gewonnen, schmilzt bei 117°.

Daß man die Eigenschaft mancher Phenole, bei der Oxydation andere Riechstoffe zu liefern, zum Nachweis verwerten kann, braucht kaum betont zu werden.

Die Isolierung mancher Phenoläther aus einem ätherischen Öle kann durch bloße Destillation, die event. mit Ausfrieren kombiniert wird, erfolgen, so die des Anethols aus Anisöl oder Sternanisöl, die des Safrols aus Sassafrasöl, das zu 90 Proz. aus dem Phenoläther besteht. Freie Phenole werden stets durch Ausschütteln mit 10proz. Natronlauge von Beimengungen getrennt. Nelkenöl, welches außer Eugenol im wesentlichen nur noch Terpene enthält, liefert glatt 90 Proz. Eugenol, Betelöl Betelphenol, Javabetelöl Chavicol, Ajowanöl Thymol. Letzteres kristallisiert auch bei starkem Abkühlen direkt aus dem Öle aus. Carvacrol, der Hauptbestandteil der Origanumöle unterscheidet sich von den begleitenden Phenolen dadurch, daß es aus alkalischer Lösung ausgeäthert werden kann (Isolierung!). Thymohydrochinondimethyläther[3]) bleibt bei der Dampfdestillation des Öles der Wurzel von Arnica montana zurück, während seine Begleiter, Isobutyrylphlorol und Methylphlorol mit Dampf flüchtig sind. Apiol[4]) wird aus dem alkoholischen Extrakt des Petersiliensamens durch Äther extrahiert (Apiin bleibt ungelöst). Aus dem Öle deutscher Früchte kristallisiert es schon bei Zimmertemperatur oder mäßiger Abkühlung reichlich aus. Myristicin[5]) wird aus dem Macisöle durch Vakuumdestillation isoliert. Es bildet den höchstsiedenden Anteil. Es scheint, daß die Rektifizierung über Natrium, die zur Reinigung

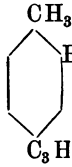
[1]) Ber. 27, 3183. — [2]) Alfred Einhorn und Friedrich Hollandt, Ann. 301, 95. — [3]) Siegel, Ann. 170, 363. — [4]) Blanchett und Sell, Ann. 6, 301. — [5]) Semmler, Ber. 23, 1806.

diente, eine Isomerisierung des Riechstoffes veranlaßt hat, die der des Eugenols zu Isoeugenol analog ist. Das bei 45° schmelzende Myristicin wäre demnach ein Kunstprodukt. Der im natürlichen Öle vorliegende Körper ist flüssig. Asaron scheidet sich oft aus dem destillierten Asarumöle aus.

Die Phenole des Kreosots aus Buchenholzteer sind ein Gemenge zahlreicher Verbindungen, von denen nur die zweiwertigen (Guajakol und Kreosol) für Riechstoffzwecke Wert haben. Die Trennung ein- und zweiwertiger Phenole kann durch Baryt erfolgen, mit dem nur die letzteren schwerlösliche Salze bilden [1]), oder durch Magnesiumoxyd, das sich ebenso wie Baryumoxyd verhält [2]). Ein von Leonhard Lederer ersonnenes Verfahren erzielt in eleganter Weise eine glatte Trennung [3]). Man verreibt das Kreosot mit Pottasche unter Zusatz von etwas Wasser. Kreosol und Guajakol geben mit dem Salz feste Additionsprodukte, die nach dem Auswaschen mit Äther oder Petroläther durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt werden. Einwertige Phenole reagieren nicht mit Kaliumcarbonat. Zahlreiche Phenole haben die Eigenschaft, sich mit bestimmten entwässerten Salzen (Calcium-Strontiumchlorid, Calcium-Natrium-Bleiacetat, Natrium- und Kaliumbenzoat, Natriumsalicylat zu Körpern zu vereinigen, in denen sie anscheinend die Rolle des Kristallwassers spielen, so besonders wie der zweiwertigen Phenole (Eugenol, Guajakol, Kreosol), aber auch Carvacrol, ein nicht näher charakterisiertes Kresol u. a. m. Von dieser Fähigkeit kann zur Scheidung zwei- und einwertiger Phenole, zur direkten Abscheidung von kristallisiertem Guajakol aus Kreosot, zur Trennung von Thymol und Carvacrol usw. Gebrauch gemacht werden [4]).

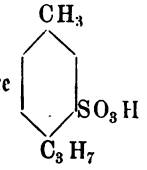
Rein synthetische Darstellungsmethoden von Phenolen haben nur untergeordnete Bedeutung für die Chemie der Riechstoffe. Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß man Guajakol aus o-Anisidin und Guäthol (Brenzkatechinmonoäthyläther) aus o-Phenetidin erhält, wenn man die Diazolösung der Basen bei 135° bis 140° mit etwa 35 proz. Schwefelsäure behandelt [5]), daß es in gleicher Weise auch gelingt, 2-Amido-1,4-methylisopropylbenzol in Carvacrol [6]) und 3-Amido-1,4-methylisopropylbenzol in Thymol [7]) überzuführen.

2-Cymolsulfosäure gibt in der Kalischmelze Carvacrol [8]). Zur technischen Synthese von Thymol [9]) geht man vom 2-Bromcymol,



aus. Dieses wird in rauchender Schwefelsäure von 15 bis 20 Proz.

[1]) Chem. Fabrik von Heyden, D. R.-P. Nr. 56003 vom 5. August 1890. — [2]) G. Kumpf, D. R.-P. Nr. 87971 vom 13. August 1895. — [3]) D. R.-P. Nr. 94947. — [4]) Chem. Werke von Dr. Heinrich Byk, Berlin, D. R.-P. Nr. 100418. — [5]) Kalle u. Co., D. R.-P. Nr. 95339 vom 16. Dezember 1896 bezw. D. R.-P. Nr. 97012 vom 6. April 1897. — [6]) Semmler, Ber. 25, 3353. — [7]) Widman, Ber. 15, 170. — [8]) Jacobsen, Ber. 11, 1060. — [9]) M. Dinesman, Paris, D. R.-P. Nr. 125097 vom 7. Oktober 1900.

Anhydridgehalt gelöst. Durch Zusatz von Wasser bringt man die 2-Brom-3 oder 5-cymolsulfosäure zum Auskristallisieren. Der gelöst bleibende Anteil der Sulfosäure wird auf bekanntem Wege in Bromcymol zurückverwandelt. Nunmehr wird das Brom aus der Säure durch Erhitzen mit Zinkstaub und Ammoniak bei 170° eliminiert. Das Zinksalz der 3-Cymolsulfosäure 

; wird direkt mit Kali bei 300° verschmolzen, um Thymol zu erhalten.

Die Umwandlungen, welche fertige Phenole oder Phenoläther durch gewisse Agenzien erleiden, werden vielfach zur Gewinnung von Riechstoffen oder ihrer Ausgangsstoffe ausgenutzt.

1. Alkylierung von Phenolen. Die Verfahrung zur Alkylierung von Phenolen sind zur Genüge bekannt. Man erhitzt das Phenol mit Kali und alkylschwefelsaurem Kali unter Druck oder behandelt es mit alkoholischer Kalilauge und einem Alkyljodid im offenen Gefäße oder im Autoklaven. Selten wird man jetzt noch die reine Natriumverbindung des Phenols isolieren, um sie mit dem Alkyljodid in Reaktion zu bringen, wie es z. B. zur Herstellung von Carvacroläthyläther geschah. Am bequemsten ist die Alkylierung mit Dimethyl- resp. Diäthylsulfat [1]) oder p-Toluolsulfosäureester [2]). Das Phenol wird mit dem Schwefelsäureester und Natronlauge geschüttelt. Unverändertes oder bei mehrwertigen Phenolen partiell alkyliertes Ausgangsmaterial ist in Alkali löslich im Gegensatz zu der vollständig alkylierten Substanz. Das Verfahren ist zur Gewinnung der Methyläther des Eugenols, Resorcins, Hydrochinons, β-Naphtols sehr geeignet. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man auch Estragol und die Äther des Thymols, Carvacrols, Thymohydrochinons, Resacetophenons auf diesem neuen Wege glatt gewinnen können wird. Das sehr reaktionsfähige β-Naphtol wird schon methyliert [3]), wenn es mit der gleichen Menge Methylalkohol und der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf 125° erhitzt wird. Ebenso erfolgt die Darstellung des β-Naphtoläthyläthers [4]).

2. Entalkylierung von Phenoläthern. Man kann das wertvolle Guajakol aus dem weniger brauchbaren Veratrol und Guäthol aus Brenzkatechindiäthyläther in einfacher Weise herstellen, wenn man die Äther mit Aluminiumchlorid erwärmt [5]). Als Verdünnungsmittel dienen Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Die Reinheit der Reaktionsprodukte und die Ausbeute sind vorzüglich. Dieselbe teilweise Entalkylierung findet statt, wenn man Veratrol mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge erhitzt [6]).

[1]) Ullmann, Ann. 327, 104. — [2]) Derselbe und P. Wenner, Ann. 327, 120. — [3]) Gattermann, Ann. 244, 72. — [4]) Vergleiche die Darstellung von Vanillin aus Protekatechualdehyd, S. 126. — [5]) E. Merck, Darmstadt, D. R.-P. Nr. 92651 und D. R.-P. Nr. 94852. — [6]) Derselbe, D. R.-P. Nr. 78911 vom 4. Februar 1894.

3. Umlagerung von Phenolen und Phenoläthern. Die Allylgruppe, die so oft in natürlich vorkommenden Riechstoffen beobachtet wird, zeigt eine auffallende Reaktionsfähigkeit. Sie gibt unter dem Einfluß verschiedenster Agenzien zu einer Polymerisierung des Moleküls Veranlassung und wird ferner leicht zur Propenylgruppe isomerisiert, $CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow CH=CH-CH_3$. Die durch Umlagerung gebildeten Isokörper sind meist nicht so riechkräftig wie die ursprünglichen Substanzen. Sie werden aber weit glatter als letztere zu Aldehyden oxydiert, so daß man in praxi stets die Umlagerung der Oxydation vorausgehen läßt. Für die Isomerisierung werden ausschließlich alkalische Reagenzien benutzt. Man kann Estragol in Anethol, Safrol in Isosafrol, Eugenol in Isoeugenol, Apiol in Isoapiol umlagern. Daß auch bei der Isolierung des Myristicins ein ähnlicher Prozeß stattgefunden hat, wurde schon dargetan.

Isosafrol: Man kocht 100 g Safrol mit einer Lösung von 250 g Kalihydrat in 500 ccm 94 proz. Alkohol 24 Stunden lang [1]) (Ausbeute quantitativ), oder erhitzt den Phenoläther mit 5 Proz. Natriumäthylat einige Stunden auf 200° [2]), oder kocht ihn mit ein Fünftel seines Gewichts an gepulvertem KOH vier Stunden [3]). Eykman [4]) wies nach, daß eine bestimmte Menge alkoholische Kalilauge genügt, um unbegrenzte Mengen Safrol zu isomerisieren.

Die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol erfordert eine höhere Temperatur, als durch siedende alkoholische Kalilauge erreicht wird. Man nimmt deshalb Amylalkohol [5]). 500 g Eugenol werden mit einer Lösung von 1250 g KOH in 2,5 kg Amylalkohol 16 bis 24 Stunden gekocht. Das Lösungsmittel wird durch Dampf abgeblasen und das neue Phenol durch eine Säure in Freiheit gesetzt. 20stündiges Kochen mit 10 proz. amylalkoholischer Natronlauge [6]), oder längeres Erhitzen mit methyl- (äthyl) alkoholischer Kalilauge auf 130° bis 140° im Autoklaven hat denselben Erfolg. Das Lösungsmittel kann entbehrt werden, wenn man das Eugenol mit der vierfachen Menge Kalihydrat möglichst schnell für kurze Zeit auf eine Temperatur von 220° bringt [7]), Die Derivate des Eugenols verhalten sich völlig gleich der Mutterstubstanz so dessen Benzyläther [8]), das Methylenbiseugenol [9]), die Eugenolphosphorsäure [10]), zu deren Umwandlung wässerige Kalilauge ausreicht, und die Eugenolmandelätherfäure [11]), die zu gleichem Zweck mit 33 prozentiger Kalilauge 48 Stunden auf 125° unter Druck erhitzt werden muß.

Eine ganz eigenartige Reaktion des Safrols hat Pomeranz [12]) beob-

[1]) G. Ciamician und P. Silber, Ber. 23, 1160. — [2]) A. Angeli, Ber. 26, Ref. 597. — [3]) E. Wagner, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 29, 16 bis 23. — [4]) Ber. 23, 855. — [5]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 57808 vom 30. Oktober 1890; Tiemann, Ber. 24, 2871. — [6]) Gaßmann, Compt. rend. 124, 38. — [7]) Alfred Einhorn und Carl Frey, Ber. 27, 2455. — [8]) C. F. Boehringer und Söhne, Waldhof, D. R.-P. Nr. 65937 vom 18. Dezember 1891. — [9]) Périgne, Lefault u. Cie., Paris, D. R.-P. Nr. 76061 und 75264 vom 16. Juni 1893. — [10]) C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof, D. R.-P. Nr. 98522. — [11]) Majert, D. R.-P. Nr. 82924 vom 27. Jan. 1894. — [12]) D. R.-P. Nr. 122701 vom 3. Januar 1900.

achtet. Erhitzt man es mit alkoholischer Kalilauge auf 150°; so findet außer der Umlagerung eine Anlagerung von Alkohol an die Methylengruppe statt, derart, daß Äthoxyisoeugenol, $C_6H_3(CH{=}CH{-}\overset{1}{C}H_3)(O{-}CH_2{-}O{-}\overset{3}{C}_2H_5)(\overset{4}{O}H)$ (Siedepunkt 212 = 172°) resultiert. Der Methyläther dieses Phenols (Siedepunkt 14 = 160° bis 162°) geht durch Kochen mit wässeriger, alkoholischer Salzsäure in Isochavibetol[1]), $C_6H_3(CH{=}CH{-}\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)(O{-}\overset{4}{C}H_3)$, über. Zu demselben Riechstoff gelangt man auch über den Methoxy- oder Amyloxy-isoeugenolmethyläther[2]).

4. Reduktion von Phenoläthern. Anethol wird durch Auflösung der Doppelbindung zu Propylanisol reduziert.

5. Einführung gewisser Gruppen in Phenoläther. In dieser Rubrik sollen einige Reaktionen zusammengefaßt werden, die eine Veredlung der Phenoläther bewirken.

a) Diazoimidophenoläther[3]). Die Darstellung beruht auf der bekannten Überführung der Amido- in die Diazoimidogruppe. p-Anisidin wird diazotiert. Das Perbromid der Diazoverbindung setzt sich mit Ammoniak zu dem stark riechenden Diazoimidoanisol um. Ebenso Triazobrenzkatechinmethylenäther aus Amidobrenzkatechinmethylenäther.

b) Einführung des Allyls in Phenoläther[4]). Man kocht Veratrol mit Allyljodid und Zinkstaub = Eugenolmethyläther. Dieser Prozeß dürfte verallgemeinerungsfähig sein.

c) Einführung der ψ-Propenylgruppe in Phenoläther. Läßt man Magnesiumjodmethyl auf Anissäureäther einwirken, so entsteht durch einen sehr eigenartigen Vorgang das dem Anethol und Esdragol isomere ψ-Propenylanisol[5]) (Methovinylanisol).

d) Einführung der Propenylgruppe in Phenoläther. Wie man durch Destillation der Zimtsäure zum Styrol kommt, so durch Destillation der p-Methoxy-α-methylzimtsäure zum Anethol[6]). Die Säure wird aus Anisaldehyd und Propionsäureanhydrid nach Perkin synthetisiert. Zur Gewinnung des Phenoläthers genügt es aber schon, ein Gemisch von Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf 200° zu erhitzen. Ersetzt man den Anisaldehyd durch Piperonal, so ist Isosafrol[7]) das Reaktionsprodukt. Aus Anisaldehyd und Buttersäure: p-Butenylanisol, aus demselben Aldehyd und Isovaleriansäure: p-Isopentenylanisol.

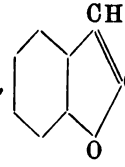
Wesentlich bequemer ist die Synthese ähnlicher Körper bei Benutzung magnesiumorganischer Verbindungen. Aus Anisaldehyd und Magnesiumjodäthyl: Anethol, aus Vanillin und Magnesiumjodäthyl: Isoeugenol[5]).

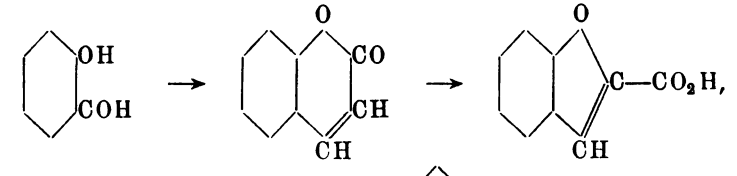
e) Einführung der Acetylengruppe in Phenoläther. Man kocht das Additionsprodukt von Brom an p-Methoxyzimtsäure mit Kalilauge:

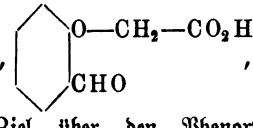
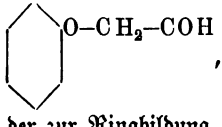
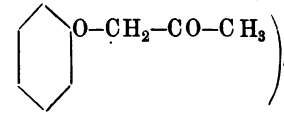
---

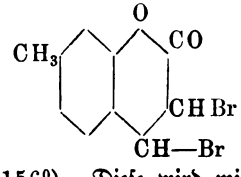
[1]) Cäsar Pomeranz, D. R.-P. Nr. 119253. — [2]) Derselbe, D. R.-P. Nr. 123051 vom 14. März 1900. — [3]) Hans Rupe und Karl v. Majewski, Ber. 33, 3401. — [4]) Ch. Moureu, Compt. rend. 121, 721. — [5]) Béhal u. Tiffeneau, Compt. rend. 132, 561. — [6]) Ch. Moureu und A. Chauvet, Compt. rend. 124, 404. — [7]) Ch. Moureu, Ber. 29, Ref. 382.

Bromvinylanisol[1]), p-CH_3–O–C_6H_4–CH=CHBr. Anders verläuft die Reaktion, wenn man den Äther der Dibrom-p-methoxyzimtsäure mit alkoholischer Kalilauge zusammenbringt. Es wird dann die p-Methoxyphenylpropiolsäure, CH_3–O–C_6H_4–C≡C–CO_2H, gebildet, die beim Erhitzen mit Anilin Kohlensäure abspaltet, so daß p-Methoxyphenylacetylen[2]), CH_3–O–C_6H_4–C≡CH, resultiert. Aus Piperonal ganz analog: Methylendioxyphenylacetylen[3]).

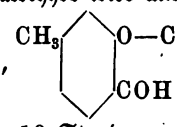
f) Darstellung von Cumaronderivaten. Die ungemein riechkräftigen Abkömmlinge des Kumarons,  , werden nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden aus Phenolen erhalten. Entweder geht man von Phenolen aus, an deren Benzolkern, benachbart zum Hydroxyl, eine Aldehydgruppe haftet, oder von Phenolen, an deren Hydroxyl eine Aldehyd- (oder Keton-) gruppe angeleimt wird, wenn der Ausdruck gestattet ist. Der erste Prozeß führt z. B. vom Salicylaldehyd über das Cumarin und die Cumarilsäure,



oder über die o-Aldehydophenoxyessigsäure,  , zum Cumaron. Der zweite erreicht dasselbe Ziel über den Phenoxyacetaldehyd,  , (resp. das Phenoxyaceton, ), der zur Ringbildung gezwungen wird.

Cumaron: Man glüht die aus Cumarindibromid durch alkoholisches Kali erhaltene Cumarilsäure mit Kalk[4]), oder kocht o-Aldehydophenoxyessigsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[5]). 5-Methylcumaron[6]): Methylcumarindibromid,  , liefert 5-Methyl-1-cumarilsäure (Schmelzpunkt = 156°). Diese wird mit Natronkalk destilliert. 2,4-

[1]) G. Eigel, Ber. **20**, 2528. — [2]) A. Reychler, Bull. [3] **17**, 510. — [3]) S. Baude und A. Reychler, Bull. [3] **17**, 616. — [4]) Fittig und Ebert, Ann. **216**, 168. — [5]) Rössing, Ber. **17**, 3000. — [6]) Stoermer, Ann. **312**, 282.

Dimethylcumaron[1]) wird ganz analog erhalten. 1,5-Dimethylcumaron: Das Natronsalz des m-Homosalicylaldehyds wird mit α-Brompropionsäure zu o-Aldehydo-m-kresoxypropionsäure,  , kondensiert.

Diese wird mit alkoholischem Natron 10 Stunden auf 190° erhitzt.

Weit größere Bedeutung hat die zweite Methode[2]) zur Synthetisierung von Cumaronen erlangt, weil sie einer ungemeinen Ausdehnung fähig ist. Man bringt das betreffende Phenol unter Zusatz von Natriumäthylat mit Bromacet- oder -propionacetal in Reaktion. Das neue Acetal, $x–O–CH_2–CH(O–C_2H_5)_2$ wird in stark gekühlte 88proz. Schwefelsäure eingetragen. Hierbei entsteht das Cumaron direkt oder ein Polymeres, das bei der Destillation in die monomolekulare Verbindung übergeht. In den meisten Fällen ist es zweckmäßiger, den Ringschluß nicht durch Schwefelsäure herbeizuführen, sondern durch Kochen mit einer Lösung von 3 Tln. Chlorzink in 10 Tln. Eisessig oder durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. Die Ausbeute beträgt selten mehr als 10 Proz. der Theorie. Erwärmt man das staubtrockene Natriumsalz eines Phenols, Kresols oder Xylenols usw. mit Chloraceton und wasserfreiem Benzol, so gewinnt man Chloracetole, die durch ihre Bisulfitverbindungen gereinigt werden. Sie werden durch konzentrierte oder 90proz. Schwefelsäure zu Cumaronen kondensiert, welche eine Methylgruppe im sauerstoffhaltigen Ringe führen.

1-Methylcumaron: Aus α-Phenoxypropionacetal, $CH_3–CH(O–C_6H_5)–CH(OC_2H_5)_2$, mit 88proz. Schwefelsäure.

2-Methylcumaron: Aus Phenacetol, $C_6H_5–O–CH_2–CO–CH_3$, mit konzentrierter Schwefelsäure.

4-Methylcumaron: Aus p-Kresoxyacetal, $CH_3–C_6H_4–O–CH_2–CH(O–C_2H_5)_2$, mit Chlorzinkeisessig.

5- und 6-Methylcumaron: Aus m- und o-Kresoxyacetal mit wasserfreier Oxalsäure.

1,4- bzw. 1,5- und 1,6-Dimethylcumaron: Aus o-, m-, p-Kresoxypropionacetal, $CH_3–C_6H_4–O–CH<^{CH_3}_{CH(OC_2H_5)_2}$, durch Chlorzinkeisessig.

2,4- bzw. 2,5- und 2,6-Dimethylcumaron: Aus o-, m-, p-Kresacetol, $CH_3–C_6H_4–CH_2–CO–CH_3$, mit konzentrierter oder 90proz. Schwefelsäure.

4,6-Dimethylcumaron: Aus a-m-Xylenoxylacetal mit Chlorzinkeisessig oder wasserfreier Oxalsäure.

4,5- und 3,5-Dimethylcumaron: Aus a-o-Xylenoxylacetal bzw. s-m-Xylenoxylacetal. 5 g Acetal werden mit einer Lösung von 15 g Chlorzink in 50 g Eisessig einmal aufgekocht.

5,6-Dimethylcumaron: Aus v-o-Xylenoxylacetal.

4-Äthylcumaron: Aus p-Äthylphenoxylacetal (Ausbeute 6 Proz.).

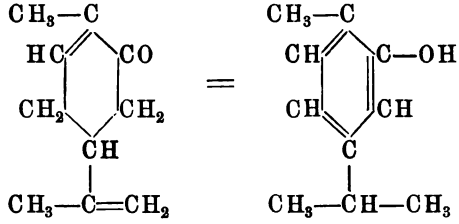
[1]) A. Hantzsch und E. Lang, Ber. 19, 1298. — [2]) Stoermer, Ann. 312, 237.

6-Äthylcumaron: Aus o-Äthylphenoxylacetal mit konzentrierter Schwefelsäure. Es scheidet sich ein Polycumaron aus, welches durch Destillation zerlegt wird.

Die Gewinnung der höher methylierten Cumarone weicht in keiner Weise von der der beschriebenen ab, desgleichen die des β-Naphto-α-furans aus β-Naphtoxyacetal.

g) Darstellung des Phenyläthers. Man erhitzt Phenol mit der zwei- bis dreifachen Menge Chlorzink 8 bis 10 Stunden auf 350° [1]), oder mit der halben Menge Aluminiumchlorid. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen, mit Dampf destilliert und schließlich durch fraktionierte Destillation gereinigt [2]).

Ein ganz vereinzelt dastehender Prozeß ist die Isomerisierung des Carvons zu Carvacrol, die im Sinne folgender Gleichung verläuft:

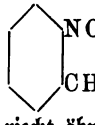


Bequemste Darstellung des Phenols: Man verdünnt Carvon mit der gleichen Menge Kümmelöl und erhitzt es drei bis vier Stunden mit glasiger Phosphorsäure [3]). Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der Theorie, wenn man mit ein Drittel Eisessig verdünntes Carvonhydrochlorat mit höchstens 20 Proz. wasserfreiem Chlorzink 20 Minuten einer Temperatur von 110° bis 120° aussetzt, und das mit Wasser gewaschene Produkt rektifiziert [4]).

Eucarvon geht durch bloßes Kochen, Thujon durch Erwärmen mit Eisenchloridlösung in Carvacrol über (Wallach).

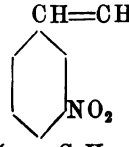
Nitroverbindungen.

Nitrobenzol: $C_6H_5-NO_2$; Erstarrungspunkt 3°; Siedepunkt 745,4 = 209,4°; d_0 = 1,2002; Geruch erinnert an Bittermandelöl.

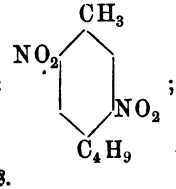
o-Nitrotoluol:  ; Schmelzpunkt = 10,5; Siedepunkt = 218°; d_{15} = 1,168; riecht ähnlich wie Nitrobenzol, aber schwächer.

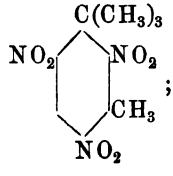
p-Nitrotoluol: ; Schmelzpunkt = 54°; Siedepunkt = 238°; riecht schwach bittermandelölartig.

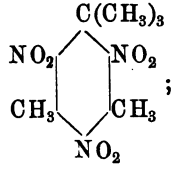
[1]) Gladstone und Tribe, Journ. of the chem. soc. **41**, 8. — [2]) Merz, Ber. **14**, 189. — [3]) Kekulé und Fleischer, Ber. **6**, 934; Lustig, Ber. **9**, 11. — [4]) Reychler, Bull. [3] **7**, 31; Ber. **25**, Ref. 208; D. R.-P. Nr. 64426.

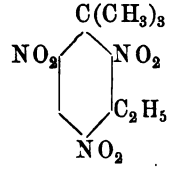
m-Nitrostyrol:  ; Schmelzpunkt = 5°; riecht zimtartig.

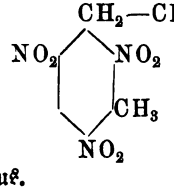
Phenylnitroäthylen: $C_6H_5-CH=CH-NO_2$; Schmelzpunkt = 58°; Siedepunkt = 250° bis 260°; riecht zimtartig.

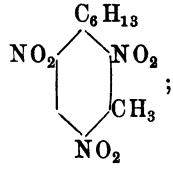
Dinitro-ψ-butyltoluol:  ; Schmelzpunkt = 87° bis 88°; riecht schwach nach Moschus.

Trinitro-ψ-butyltoluol:  ; Schmelzpunkt = 96° bis 97°; riecht stark nach Moschus.

Trinitro-ψ-butylxylol:  ; Schmelzpunkt = 110°; riecht stark nach Moschus.

Trinitro-ψ-butyläthylbenzol:  ; riecht stark nach Moschus.

Trinitro-i-butyltoluol:  ; Schmelzpunkt = 124°; riecht schwach nach Moschus.

Trinitro-m-hexyltoluol:  ; Schmelzpunkt = 131°; riecht schwach nach Moschus.

Dinitrobutyltoluolcyanid: $C_6H\begin{cases}(NO_2)_2\\C_4H_9\\CH_3\\CN\end{cases}$; Schmelzpunkt = 85,5°; riecht nach Moschus.

Dinitrobutylxylylcyanid: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\CN\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 105°; riecht nach Moschus.

Trinitrobutylhydrinden: $CH_2<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_3\\C_4H_9\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 140°; riecht nach Moschus.

Dinitrodimethylbutylbenzaldehyd, Aldehydmoschus: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\CHO\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 112° bis 113°.

Dinitrobutylbromxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\Br\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 73°; riecht nach Moschus.

Dinitrobutyljodxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\J\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 105°; riecht nach Moschus.

Dinitrobutylchlorxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\Cl\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 82°; riecht nach Moschus.

Dinitroacetobutyltoluol, Ketonmoschus: $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\CO-CH_3\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 131°.

Dinitroacetobutylxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\CO—CH_3\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 137°; riecht nach Moschus.

Dinitrobutyrylbutylxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\CO—C_3H_7\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 128°; riecht nach Moschus.

Dinitrovalerylbutylxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\CO—C_4H_9\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 151°; riecht nach Moschus.

Dinitroazimidobutyltoluol: $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}>C_6H<\begin{matrix}(NO_2)_2\\N_3\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 146°; riecht nach Moschus.

Dinitroazimidobutylxylol: $\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}>C_6<\begin{matrix}(NO_2)_2\\N_3\end{matrix}$; Schmelzpunkt = 186° bis 187°; riecht nach Moschus.

Alle Nitroverbindungen werden synthetisch hergestellt. Die beiden Nitrostyrole, von denen das in der Seitenkette substituierte durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Zimtsäure gewonnen wird, kommen für praktische Zwecke nicht in Betracht. Wichtig sind nur das technisch erhaltene Nitrobenzol, die Nitrotoluole, die als „Mirbanöl“ zum Parfümieren ordinärer Seifen

dienen, und die von Baur 1888 entdeckten hochnitrierten Butyltoluole und Butylxylole, die einen ungemein intensiven und anhaftenden Moschusgeruch besitzen.

ψ-Butyltoluol bzw. -xylol werden nach der Methode von Friedel und Crafts aus Isobutylchlorid oder -bromid und Toluol bzw. m-Xylol kondensiert[1]) und vor der Weiterverarbeitung einer sehr sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Siedepunkt des Butyltoluols = 186° bis 188°, des Butylxylols = 200° bis 202°. Bei der Reaktion lagert sich die Iso- in die ψ-Butylgruppe um. Mit geringer Ausbeute gelangt man zum Butylxylol, wenn man ein molekulares Gemisch von m-Xylol und Isobutylalkohol in 5 Tle. konzentrierter Schwefelsäure bei höchstens 45° einträgt[2]), und zum i-Butyltoluol durch Entamidierung von a- oder v-Isobutyltoluidin[3]). Läßt man die Kohlenwasserstoffe in die fünffache Menge einer Mischung von 1 Tle. Salpetersäure (1,5) und 2 Tle. rauchender Schwefelsäure (15 Proz. SO_3) langsam eintropfen und erwärmt schließlich acht bis zehn Stunden auf 100°, so treten drei Nitrogruppen in das Molekül ein. Durch Zusatz von Wasser fällt man den „künstlichen Moschus" aus und kristallisiert ihn aus Alkohol um[4]). Ebenso wird Butyläthylbenzol nitriert.

Phenoläther der allgemeinen Formel $C_6\begin{cases}O-C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\\C_4H_9\,(C_5H_{11}, C_3H_7)\\(NO_2)_3\end{cases}$, riechen ebenfalls nach Moschus[5]). Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 1 kg m-Kresolmethyläther, 500 g Iso- oder ψ-Butylchlorid (Bromid) und 60 g Aluminiumchlorid 24 Stunden lang auf dem Wasserbade. Die HCl-Entwickelung hat alsdann aufgehört. Der Butylkresoläther wird durch Dampfdestillation und Fraktionierung gereinigt. Siedepunkt = 222° bis 224°. Zum Zweck der Nitrierung wird die Flüssigkeit mit der sechs- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure so lange erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe erstarrt. Trinitrobutylkresolmethyläther bildet gelblichweiße Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht verzeichnet ist. Amylkresolmethyläther aus Isoamylchlorid siedet bei 235° bis 240°.

Man kann auch zunächst m-Kresol durch Kochen mit Isobutylalkohol und Chlorzink (Liebmannsche Methode) in Butylkresol überführen, dieses nitrieren und ätherisieren oder auch die Ätherifizierung der Nitrierung vorausgehen lassen[6]).

Wenn man Dihydroxylol[7]) mit tert. Butylchlorid kondensiert und dann das Dihydrobutylxylol einer energischen Nitrierung unterwirft, so erhält man unter gleichzeitiger Oxydation Trinitrobutylxylol[8]). Dibutylditolylmethan und Tributyltritolylmethan, $CH_2[C_6H_3(CH_3)(C_4H_9)]_2$ bzw. $CH[C_6H_3(CH_3)C_4H_9)]_3$,

---

[1]) Kelbe und Pfeiffer, Ber. 19, 1724; Baur, 24, 2840. — [2]) Nölting, Ber. 25, 791. — [3]) Effront, Ber. 17, 2329 u. 2341. — [4]) Baur, Ber. 24, 2332; D. R.-P. Nr. 47599 vom 3. Juli 1888. — [5]) Baur, D. R.-P. Nr. 62362 vom 14. August 1891. — [6]) D. R.-P. Nr. 62362. — [7]) Wallach, Ann. 258, 326. — [8]) D. R.-P. Nr. 77299 vom 7. Oktober 1893.

und die analogen Xylolderivate werden durch ein Gemisch rauchender Salpeter- und Schwefelsäure derart zersetzt, daß wiederum Trinitrobutyltoluol bzw. -xylol resultieren [1]).

Im Moschus kann ein NO_2 unbeschadet des Riecheffektes durch die Nitrilgruppe ersetzt werden [2]). Verdrängt man im Isobutyltoluidin (Xylidin) das NH_2 durch CN nach dem Sandmeyerschen Verfahren oder verschmilzt man butyltoluol (xylol) sulfosaures Natron mit Cyankali, so entsteht Butyltoluol (xylol) cyanid, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_4H_9\\CN\end{cases}$, Schmelzpunkt 60°, bezw. $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\C_4H_9\\CN\end{cases}$, Schmelzpunkt 83°. 10 Tle. des Nitrils werden in eine Mischung von 40 Tln. rauchender Salpetersäure (50° Bé) und 80 Tln. rauchender Schwefelsäure (10 Proz. SO_3) eingetragen und noch einige Stunden gelinde erwärmt. Verarbeitung wie üblich. Auch Dinitrobutyl-m-kresolmethyläthercyanid, $\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}>C_6\begin{cases}(NO_2)_2\\OCH_3\\CN\end{cases}$, riecht moschusartig.

Butylhydrinden (Siedepunkt = 237° bis 240°), durch Kondensation von 30 Tln. Hydrinden und 10 Tln. Butylchlorid bei Gegenwart von 7 Tln. Aluminiumchlorid, oder von Hydrinden und Isobutylalkohol dargestellt, wird zweckmäßig zunächst durch ein kalt gehaltenes Nitriergemisch in das geruchlose, bei 121° schmelzende Dinitroderivat verwandelt. Letzteres wird isoliert und einer energischen Weiternitrierung, bei der die Temperatur aber 50° bis 55° nicht übersteigen darf, ausgesetzt [3]). Trinitrobutylhydrinden hat einen sehr feinen und starken Moschusgeruch, ist aber für die Praxis zu teuer.

Chlor-, Brom- oder Joddinitrobutylxylol: Halogenisiertes Butylxylol wird nitriert, oder im Dininitrobutylxylidin wird das Amid durch Halogen auf bekanntem Wege ersetzt.

Acetobutyltoluol, aus Acetylchlorid und tert. Butyltoluol, Siedepunkt 255° bis 258°, gibt, mit 100 proz. Salpetersäure nitriert, den Ketonmoschus [4]).

Acetobutylxylol, Schmelzpunkt 48°, Siedepunkt = 265°; Butyrylbutylxylol, Schmelzpunkt 50°, Siedepunkt = 290° bis 295°, Valerylbutylxylol, Siedepunkt = 185° bis 190°, sind die Ausgangsstoffe für Analoga des Ketonmoschus.

Aldehydmoschus [5]): Man führt zwei Nitrogruppen in Methylbutylbenzaldehyd, Dimethylbutylbenzaldehyd und Methylmethoxybutylbenzaldehyd ein.

Azimidmoschus [6]) (Dinitrobutyltoluol bzw. -xylolazoimid): Die diazotierte Lösung von Dinitrobutyltoluidin [7]) bzw. -xylidin wird mit Brom, das Perbromid mit Ammoniak behandelt, oder die diazotierte Base wird mit Stickstoffwasserstoffsäure zerlegt.

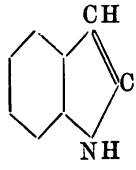
---

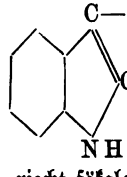
[1]) D. R.-P. Nr. 72998 vom 4. März 1893. — [2]) D. R.-P. Nr. 84336 vom 7. August 1894. — [3]) D. R.-P. Nr. 80158 vom 17. April 1894. — [4]) D. R.-P. Nr. 87130; Baur, Ber. 31, 1344. — [5]) A. Baur und A. Bischler, Ber. 32, 3512. — [6]) D. R.-P. Nr. 90291. — [7]) Ber. 24, 2839.

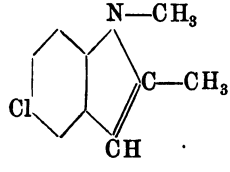
p-Isobutyltoluol, aus Toluol und Isobutylalkohol, soll ein schwach nach Moschus riechendes Dinitroderivat liefern [1]).

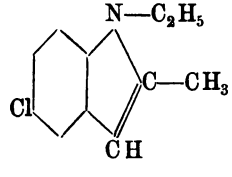
Schließlich sei noch erwähnt, daß Knövenagel [2]) Methylisobutylcyklohexadien (Siedepunkt 185°) zu 2,4,6-Trinitroisobutyltoluol und Methyl-1-hexyl-3-cyklohexadien (Siedepunkt = 228° bis 230°) zu 2,4,6-Trinitro-m-hexyltoluol, die beide schwach nach Moschus duften, nitriert hat.

Basische Riechstoffe.

Indol:  ; Schmelzpunkt = 52°; Siedepunkt = 253° bis 254°; riecht fäkalartig.

Skatol:  ; Schmelzpunkt = 95°; Siedepunkt 755 = 265° bis 266°; riecht fäkalartig.

B_3-Chlor-Py, n-2-dimethylindol:  ; Schmelzpunkt = 67°; riecht angenehm.

B_3-Chlor-Py, n-äthyl-2-methylindol:  ; Schmelzpunkt = 74°; riecht anisartig.

Zu den basischen Riechstoffen gehören der Anthranilsäure- und Methylanthranilsäuremethylester, die bereits bei den Estern behandelt worden sind. Ich habe schon darauf hingewiesen, daß ich es für eine Verirrung halte, wenn man das feines „Aromas" wegen berüchtigte Indol den Riechstoffen zuzählen will. Es muß aber hier registriert werden, zumal es in völlig reinem Zustande und in starker Verdünnung angenehm und erfrischend riechen soll.

Der Nachweis von Indol geschieht durch seine rote Pikrinsäure-

[1]) A. Verley, Bull. [3] 19, 67. — [2]) Ann. 288, 131.

verbindung, die aus einem Öl (z. B. Jasminblütenöl) durch viel Petroläther ausgefällt wird.

Indol kann durch eine ganze Reihe von Verfahren synthetisch hergestellt werden, in jedem Falle nur mit schlechter Ausbeute, z. B. durch Erhitzen von Dichloräther mit Anilin [1]), aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit Chlorzink [2]), durch Destillation von Phenylglykokoll mit Kalk [3]), aus α-Indolcarbonsäure, welche durch Oxydation von Methylketol zugänglich geworden ist, aus o-Dinitrostilben durch Reduktion und nachfolgende Vakuumdestillation. Im großen wird es durch Verschmelzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkali, event. unter Zusatz von Reduktionsmitteln erhalten [4]). 20 kg des Kalisalzes der Säure werden mit 500 kg Kalihydrat zwei Stunden auf 290° erhitzt. Die Schmelze wird in der 200 fachen Menge Wasser gelöst und der Luft ausgesetzt, um Indoxylverbindungen zu Indigo zu oxydieren. Aus dem eingeengten Filtrat wird die Base durch Dampf abgeblasen und als Pikrat isoliert. Man kann auch ein Gemisch des Natriumsalzes von 200 kg Phenylglycin-o-carbonsäure, 400 kg Natriumhydroxyd und 50 kg Eisenpulver zwei Stunden bei 280° bis 290° verschmelzen und wie oben verarbeiten.

Skatol wird wie ähnliche Indolabkömmlinge in befriedigender Ausbeute nach E. Fischers Angaben [5]) synthetisiert. Propionaldehydphenylhydrazin wird mit Chlorzink auf 170° bis 180° erhitzt. Dann Wasserdampf usw.

Die beiden in der Tabelle genannten chlorhaltigen Indole werden in einem Patente [6]) der Farbwerke vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld beschrieben. Methyl- bzw. Äthyl-p-chlorphenylhydrazin wird mit Aceton kondensiert und dann mit Chlorzink verschmolzen.

Sechstes Kapitel.

Physikalisches Verhalten der Riechstoffe.

Geruch ist ohne die Anwesenheit riechender Materie nicht denkbar. Dieser Satz ist durchaus nicht selbstverständlich. Die Anschauung, daß der Geruch eine Bewegungsform wie Wärme und Elektrizität sei, hat mehrfach Befürworter gefunden, zumal die Intensität der Riechstoffe meist so groß ist, daß ein direkter Beweis obiger These mit Hilfe der Wage unausführbar ist. Ähnlich erklärt Becquerel [7]) die Radioaktivität des Urans für eine Emission materieller Teilchen, die ihrer Kleinheit wegen der Beobachtung entgeht.

---

[1]) Berlinerblau, Mon. f. Chem. 8, 181. — [2]) Fischer, Ber. 19, 1567. — [3]) Mauthner und Suida, Mon. f. Chem. 10, 250. — [4]) Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, Franz. Pat. Nr. 322387 vom 23. Juni 1902; Chem.-Ztg. 1903, S. 206. — [5]) Ann. 236, 138. — [6]) D. R.-P. Nr. 128660 vom 14. März 1901. — [7]) Compt. rend. 133, 977.

Die Flüchtigkeit ist die Grundbedingung der Riechbarkeit. Widersprechende Versuche Aronsohns[1]), der auch dem Magnesiumsulfat und der Soda Geruch zusprach, ermangeln der Beweiskraft und sind außerdem noch nicht bestätigt worden. Die Flüchtigkeit der Riechstoffe wird wiederum durch eine ganze Reihe von Faktoren bedingt. Sie hängt vom Luftdruck ab, vom Molekulargewicht, von der Temperatur und von der Anwesenheit anderer flüchtiger Substanzen. So gibt es zahlreiche Körper, die erst bei erhöhter Temperatur, dann aber auch sehr deutlich, einen Geruch aushauchen. Umbelliferon riecht beim Erhitzen cumarinähnlich, Isovanillin vanillinartig. Das Molekulargewicht eines Riechstoffes muß innerhalb gewisser, nach oben wie unten gleichermaßen bestimmter Grenzen liegen. Die flüchtigen Aldehyde der Fettreihe haben einen sehr unangenehmen Geruch; die höchstmolekularen sind geruchlos. Zwischen beiden Klassen liegt die der wohlriechenden Aldehyde (Citral, Citronellal usw.), die Riechstoffe in dem von mir gegebenen Sinne darstellen. Aldehyde der aromatischen Reihe erfüllen eo ipso die Bedingung eines genügend hohen Molekulargewichts. Es ist ferner darauf hingewiesen worden[2]), daß in der Fettsäurereihe, z. B. bei Alkoholen und Säuren, die Stärke des Geruchs mit dem Gewicht des Moleküls zunimmt, um später wieder zu fallen. Demnächst ist die chemische Konstitution von maßgebender Bedeutung. Die niedrig siedenden Terpene sind keine brauchbaren Riechstoffe, wohl aber die hochsiedenden Terpenderivate, deren Molekül mit Sauerstoff beschwert ist. Es muß aber unentschieden bleiben, ob die geringere Flüchtigkeit hochmolekularer Körper an sich das schließliche Schwinden des Geruchs veranlaßt, oder ob vielleicht unsere Nase für den möglicherweise doch vorhandenen Geruch jener Körper unempfindlich ist, wie z. B. unser Auge gewisse Lichtstrahlen, unser Ohr gewisse Töne nicht mehr wahrzunehmen vermag. Die Flüchtigkeit einer ganzen Reihe von Substanzen ist zahlenmäßig bestimmt worden[3]). Da man aber nur ganz undefinierbare Gemenge riechender Körper untersucht hat, so sind die Beobachtungen wertlos, und ich halte es für zwecklos, sie hier anzuführen. Zwaardemaker[4]), dem wir mannigfache Aufklärungen über das Wesen der Riechstoffe verdanken, tadelt mehrmals die Verwendung derartiger Stoffe zu wissenschaftlichen Experimenten, hat aber selbst leider den größeren Teil seiner scharfsinnigen Untersuchungen mit ähnlichen Materien — ich nenne nur gelbes Wachs, Kautschuk, Hammeltalg, natürlichen Moschus — ausgeführt und dadurch zum größten Teile entwertet. Ein Apparat, mit dem die Flüchtigkeit eines Riechstoffs gemessen werden kann, wurde von Charles Henry[5]) erdacht. Ein Aräometer hebt sich in einer Flüssigkeit (Alkohol) in dem Maße, wie die Verflüchtigung des Riechstoffes vor sich geht. Ich weiß nicht, wie der Forscher es verhindert hat, daß Alkoholdämpfe mit dem Aromaticum in Berührung kommen, ein Umstand, der die Richtigkeit der Resultate arg beeinflussen kann.

Es ist klar, daß nichtflüchtige Substanzen, welche riechende Stoffe gelöst

[1]) Inaug.-Dissertation. — [2]) Jacques Passy, Compt. rend., Mai 1893. — [3]) S. Piesse, Chimie des Parfums, Paris 1897, S. 5. — [4]) Physiologie des Geruchs, Leipzig 1895. — [5]) Les Odeurs; Conférence du 14 Mars 1891, 1892, p. 40.

enthalten, deren Verdunstung hindern müssen. Jodoformöl riecht viel schwächer als reines Jodoform. Das Umgekehrte findet bei Anwesenheit flüchtiger Körper statt. Von dieser Eigenschaft der Riechstoffe wird technischer Gebrauch gemacht [1]). Man steigert die Geruchsintensität wohlriechender Materien dadurch, daß man in dieselben niedrig — unter 30° — siedende Flüssigkeiten oder auch Gase einführt. Das Verdampfungsvermögen der Riechstoffe hängt von ihrer spezifischen Löslichkeit in der Luft ab [2]), die auch in verflüssigtem Zustande manche Aromatica (Citral, Jonon) deutlich löst. Das Wasser trägt ganz gewaltig zur Verflüchtigung der Riechstoffe bei. Die Darstellung der ätherischen Öle ist ja nur eine Anwendung dieses Erfahrungssatzes. Substanzen, die für sich eine Temperatur von über 200° zur Destillation erfordern, werden vom Wasserdampf rasch mit fortgerissen. Die Temperaturerhöhung beschleunigt den Prozeß, der im gleichen Sinne schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Stellt man Campherstückchen (Venturis Versuch) in geeigneter Weise ins Wasser, so beobachtet man nach einigen Stunden, daß sie an der Oberfläche des Wassers, wo die Verdampfung also am stärksten ist, eine horizontale Kerbe erhalten haben, die sich allmählich vertieft, bis nach etwa 24 Stunden die Stückchen zerschnitten sind. Auch die rotierenden unregelmäßigen Bewegungen, die Campher auf reinem Wasser macht, beruhen auf einer teilweisen Verflüchtigung des Stoffes, der eine Verflüssigung vorausgeht. Da letztere besonders von den Unebenheiten ausgeht, so wird das Gleichgewicht gestört und dadurch die Bewegung verursacht. Der Beweis, daß nur Riechstoffe jene „odoroskopische Bewegungen" — die Bezeichnung rührt von Prévost her — zeigen, ist nach meiner Ansicht nicht erbracht.

Daß Riechstoffe auch in Form kleinster Tröpfchen zur Wahrnehmung gelangen, ist von Liégois [3]) für wahrscheinlich erachtet worden. Zwaardemaker [4]) bezweifelt es, wohl mit Recht. Die Geruchsempfindung soll schließlich auch durch Oxydation, Zersetzungen usw. ausgelöst werden. Es ist ein Nonsens, diese Fälle dem der Verdampfung gleichzuordnen. Gewiß ist es möglich, daß ein Riechstoff aus einem geruchlosen Körper durch Oxydation an der Luft oder anderweitige Reaktionen entsteht. Aber der Geruch dieser neuen Substanz kommt wiederum durch den Prozeß der Verdampfung zur sinnlichen Wahrnehmung.

Wenn wir Moschus durch Zusatz fester oder flüssiger Stoffe verdünnen, so bleibt der Geruch derselbe. Mit demselben Erfolge können wir gegebenenfalls Luft zur Verdünnung anwenden. Andere Aromatica, die meisten Ester, wie z. B. Anthranilsäuremethylester, ferner Vanillin, Cumarin, Piperonal, Iron, Jonon u. a. m., riechen in konzentriertem Zustande völlig anders als in verdünntem, und zwar häufig direkt unangenehm. Nebenbei bemerkt verhält sich Schwefelwasserstoff ähnlich wie obige Riechstoffe. Er ist in reinem Zustande geruchlos, und erst die Beimengung gibt ihm den bekannten widerwärtigen Geruch. Phenylessigsäure und β-Naphthylamin, Körper, die kristalli-

[1]) D. R.-P. Nr. 82297 vom 10. August 1894. — [2]) H. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Nr. 61, S. 225. — [3]) Arch. de Physiol. 1868, 1, 35. — [4]) loc. cit. S. 22.

siert keineswegs schlecht riechen, erhalten erst durch ausgiebige Verdünnung einen äußerst widerlichen Gestank nach Pferdemist bzw. menschlichen Fäces. Daß das Phänomen physiologischer Natur ist, möchte ich stark bezweifeln. Die physikalische Erklärung liegt nahe, daß man es mit einer Dissoziation zu tun hat, die wohl eine Stütze der modernen Ionentheorie abgeben könnte. Rein äußerlich betrachtet ist auch die Analogie mit vielen organischen Farbstoffen, die kristallisiert eine andere Farbe als in Lösung zeigen, nicht zu verkennen.

Riechstoffe besitzen im hohen Grade die Eigenschaft der Diffusion [1]). Die Stärke des Geruchs muß, einem Grundgesetze der Natur folgend, umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung von der Riechquelle sein. Zwaardemaker [2]) kam ferner durch zahlreiche Versuche zu den Thesen, daß die Menge der riechenden Moleküle, welche ein fester Körper oder die Oberfläche einer Flüssigkeit abgeben, proportional der Zeit und der Ausdehnung der Oberfläche zusammengesetzt sei, und daß die Diffusion der Gerüche in cylindrischen Röhren mit gleichmäßiger Geschwindigkeit erfolge. Letztere ist bei bewegter Luft natürlich größer. Camphergeruch pflanzt sich z. B. mit 2,1 cm pro Sekunde fort.

Riechstoffe zeigen oft eine starke Adhäribilität an gewisse Substanzen (Passy und andere), besonders an Kautschuk, der wahrscheinlich von ihnen angegriffen wird, an Gewebe, an Papier, Glas, Metall und besonders an Milch, die den Geruch und Geschmack der verschiedensten Stoffe schnell und dauernd annimmt. Ein mit Vanillin parfümiertes Gewebe verliert erst nach mehrmaligem Waschen, schneller durch Behandlung mit Natriumbisulfitlösung seinen Geruch, während Moschus bekanntermaßen so fest an Tuchstoffen haftet, daß sechsmaliges und öfteres Waschen mit Seifen- und Sodalösung ihn nicht zu entfernen vermag. Die Gewebe brauchen nicht mit dem festen oder gelösten Riechstoff in direkte Berührung gekommen zu sein. Sie nehmen den Geruch auch durch Diffusion auf, also wenn sie mit dem Aromaticum in demselben Raume verweilt haben. Wir wissen aus Erfahrung, wie hartnäckig manche Laboratoriumsgerüche den Kleidern anhaften. Die Erscheinung verdient die größte Beachtung, da sie der Verwandtschaft der Farbstoffe zur Faser analog erscheint und möglicherweise bei näherem Studium gestatten wird, ein objektives Merkmal des Begriffes Riechstoff zu liefern.

Man kann einem ätherischen Öle größere Mengen Terpentinöl oder Petroleum zumischen, ohne daß der Geruch dieser Beimengungen hervortritt, eine Tatsache, von der die Fälscher einen ausgedehnten Gebrauch machen. Der angenehme Geruch einiger Bestandteile des Asafötidaöls wird durch den von Schwefelverbindungen völlig verdeckt. Die Mißgerüche des Krankenzimmers bleiben in einer Carbolatmosphäre unbemerkt. Oft will man durch Räuchern mit wohlriechenden Stoffen die Luft in Kirchen oder Wohnzimmern verbessern. Die hier angeführten Tatsachen bedürfen der Erklärung, die allerdings große Schwierigkeiten macht. In einzelnen Fällen ist zweifellos chemische Wechselwirkung anzunehmen (Carbolwirkung). In anderen ist sie ausgeschlossen, wenn nämlich die riechenden Materien neutraler Natur sind und

[1]) Jaques Passy, Compt. rend. 120, 513. — [2]) loc. cit. S. 39.

deshalb nicht miteinander reagieren. Manche schreiben die „Kompensation der Gerüche" ausschließlich physiologischen Ursachen zu. Neben diesen sind vielleicht auch physikalische Eigenschaften der riechenden Substanzen zur Erklärung heranzuziehen. Leider läßt sich die Erscheinung gar zu schwer studieren, weil sie von der Individualität des Beobachters abhängig ist. Alles, was bisher über „Grundgerüche" geschrieben worden ist, scheint äußerst willkürlich zusammengestellt zu sein. Versuchen mit Cedernholz, Kautschuk, Wachs, Juchtenleder, Glycerinseife, Tolubalsam kann man keine wissenschaftliche Bedeutung beilegen. Sicher scheint zu sein, daß sich einige Gerüche bei gleichzeitiger Beobachtung vernichten. Bei Anstellung solcher Experimente bedient man sich eines Doppelriechmessers, mittels dessen die Gerüche jeder Nasenhöhle einzeln zugeführt werden.

Die Intensität der Gerüche ist manchmal nicht der Ausgiebigkeit der Riechstoffe proportional. Gewisse Substanzen [1]) riechen in großer Verdünnung relativ stärker als in geringerer, andere umgekehrt. Eine objektive Bestimmung der Riechstärke (Odoriemetrie) ist undenkbar. Sie ist stets von der Geruchsschärfe des Beobachters, welche kolossal verschieden sein kann, abhängig und steht mit ihr in Wechselwirkung. Stellen wir das Minimum eines Riechstoffes fest, welches vom Experimentator noch wahrgenommen wird, so haben wir des letzteren Geruchsschärfe, bezogen auf jenen Riechstoff, gleichzeitig gefunden. Eine andere Zahl wird nicht nur gefunden, wenn der Riechstoff, sondern auch sobald der Beobachter gewechselt wird. Danach leuchtet es ein, daß es unmöglich ist, vergleichbare Zahlen zu erlangen. Bei genauerer Beobachtung steigern sich die Schwierigkeiten noch. Man kann nur Dinge vergleichend messen, die qualitativ gleich sind. Die Intensität der Ausfärbungen können wir nur dann ziffernmäßig feststellen, wenn wir sie durch Beleuchtung mit einfarbigem Licht vergleichbar gemacht haben, während wir die Stärke *eines* Farbstoffes in zwei vorliegenden Lösungen direkt vergleichen können. Ganz analog können wir z. B. nicht behaupten, künstlicher Moschus rieche so und so viel mal stärker als Jonon. *Mesnard* hat eine geniale Methode zur Messung der Richstoffintensität veröffentlicht. Er macht von der Kompensation der Gerüche geschickte Anwendung, indem er Luft einerseits mit dem zu untersuchenden Riechstoff, anderseits mit Terpentinöl beladet. Dann stellt er die Mischungsmengen fest, die ein völliges Schwinden der Gerüche herbeiführen. Bei der Bestimmung des Terpentinölquantums wird die Eigenschaft der Substanz, das Leuchten des Phosphors zu verhindern, verwertet. Natürlich muß aber diese Fähigkeit dem Untersuchungsmaterial abgehen. Es ist möglich, wenn auch nicht bewiesen, daß bei dem *Mesnard*schen Verfahren dasjenige erreicht ist, was wir bei Messung der Farbunterschiede eine „einfarbige Beleuchtung" nennen. Leider hat auch *Mesnard* nicht mit einheitlichen Körpern operiert.

Passy [2]) hat nach einer anderen Methode die Riechstärke verschiedener Körper direkt verglichen. Er stellte alkoholische Verdünnungen des Riechstoffs

[1]) Eugen Mesnard, Compt. rend. **116**, 1461. — [2]) Compt. rend. des Séances de la Soc. de Biol., Febr. 1892. Compt. rend. **114**, 786, 306.

her, brachte ein Tröpfchen (175 = 1 g) in einem bestimmten Luftvolumen (1 Liter) zur Verdunstung und stellte dann durch mehrere Versuchsserien das Minimum fest, das vom Beobachter noch wahrgenommen wird. Trotz vieler Fehlerquellen ist das Verfahren brauchbar und zweifellos sehr bequem. Passy fand, daß in 1 Liter Luft 5 mg Campher, 0,5 bis 0,1 g Citral, 0,1 bis 0,05 g Heliotropin, 0,05 bis 0,01 g Cumarin, 0,05 bis 0,0005 g Vanillin und 0,000 001 bis 0,000 000 05 g künstlicher Moschus enthalten sein müssen, um noch durch den Geruch erkannt zu werden. Die kleinste riechende Menge eines Fettalkohols nimmt mit wachsendem Molekulargewicht regelmäßig ab, d. h. die Riechbarkeit (puissance odorante) nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu [1]). Man kann die Verdünnung auch durch Mischung mit Stärkemehl erreichen [2]). Emil Fischer und Franz Penzolt [3]) schwängerten die Luft eines Laboratoriumsaales mit riechenden Stoffen, ließen dann die Versuchsperson eintreten und wiederholten den Versuch mit geringeren Substanzmengen, bis keine Wahrnehmung mehr stattfand. Das Verfahren der Forscher ist sehr genau. Sie lassen aber unberücksichtigt, daß die Geruchsschärfe verschiedener Personen verschieden groß ist, und messen die kleinste Menge Riechstoff, die zur Erregung der Geruchsnerven notwendig ist, nicht direkt. Berthelot [4]) ergänzte ihre Versuche. Er bringt eine gewogene Menge Riechstoff in eine Flasche von 4 Liter Inhalt, verdunstet einen Teil des Aromaticums und wägt den Rückstand zurück. Man kennt also genau die in dem Luftquantum verteilte Menge des Riechstoffs, 40 ccm dieser Luft werden in eine andere gleich große Flasche gebracht usw. Ein Kubikzentimeter Luft wird jedesmal zur Geruchsprüfung verwandt. Jodoform war noch in $^1/_{100}$ Billionstel Gramm erkennbar, Moschus noch in tausendmal größerer Verdünnung. Der erste, welcher ähnliche Methoden zur Bestimmung der Richstoffintensität und Geruchsschärfe anstellte, war Valentin [5]). Zwaardemaker hat sinnreiche Versuche und Apparate zu gleichem Zwecke erdacht.

Siebentes Kapitel.

Chemisches Verhalten der Riechstoffe. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geruch.

Versuche, die Ursache des Geruches zu ermitteln, sind alt. Man kann leicht erkennen, daß es gewisse Gruppen gibt, die zur Bildung des Aromas notwendig sind, ohne aber dessen alleinige Ursache zu sein. Diese Gruppen nennt Klimont [6]) aromatophore. Wir wollen sie nach Rupe und Majewski [7])

---

[1]) Passy, Compt. rend. 114, 1140. — [2]) R. Fröhlich, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissenschaft, math.-naturhistor. Klasse, 7, 1851, 322. — [3]) Ann. 239, 131. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 22, 460 ff. — [5]) Grundriß der Physiologie, S. 515. — [6]) Siehe dessen Buch, S. 238. — [7]) Ber. 33, 3401. Der Name wird von ὀσμή, Geruch, abgeleitet.

als osmophore bezeichnen. Zu den Osmophoren gehören die Hydroxyl-, Aldehyd-, Keton-, Ester-, Nitril-, Nitro- und die Azimidogruppe. In zahlreichen Fällen ist uns die Ursache des Geruches noch nicht bekannt. Natürlich kann ein Osmophor in verschiedenen Verbindungen sowohl angenehmen wie unangenehmen Geruch bedingen. So riechen die niederen Fettaldehyde durchweg unangenehm, die aromatischen stets angenehm. Aber ebenso unzweifelhaft ist, daß Mercaptan, Thioäther, Isonitrile und Arsenderivate eine kakosmophore Gruppe enthalten, die Nitrile eine euosmophore.

Riechstoffe sind mit Farbstoffen verglichen einfache Komplexe, schon deshalb, weil das Molekulargewicht eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf, und weil viele Komplikationen, die der Stickstoff bewirken kann, wegfallen. Es wäre das einzig Rationelle, die Aromatica nach ihren Osmophoren einzuteilen. Indessen ist das zurzeit untunlich, weil unsere Kenntnisse über die geruchsbildenden Gruppen noch allzu lückenhaft sind. Aus praktischen Gründen empfiehlt sich daher die auch in diesem Buche festgehaltene Einteilung nach chemischen Gruppen in Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Acetale, Ester, Lactone, Aldehyde, Ketone, Phenole und Phenoläther, Nitroverbindungen, Basen. Eine Einteilung der Riechstoffe nach der Geruchsnuance — wie wir analog rote, gelbe, blaue Farbstoffe unterscheiden — ist unmöglich, weil die Sprache keine Worte für Geruchsqualitäten geschaffen hat. Wollen wir die „Schattierung" eines Riechstoffes bezeichnen, so müssen wir gewisse typische Duftkörper (Rose, Moschus, Waldmeister usw.) zum Vergleich heranziehen.

Riechstoffe können mehrere gleiche oder verschiedenartige Osmophore enthalten. Im künstlichen Moschus können z. B. zwei Nitrogruppen neben einer Aldehyd-, Keton-, Azimidogruppe beisammen sein. In den Benzoësäureester können N_3, OH usw. eingeführt werden. Doch ist es klar, daß vielfach die Erhöhung des Molekulargewichts, die durch den Eintritt mehrerer Osmophore bewirkt wird, den Geruch zum Schwinden bringen muß. Ein Osmophor kann manchmal einen anderen ersetzen, ohne daß der Geruch eine wesentliche Veränderung erleidet (vgl. Rupe und v. Majewski). So riechen z. B. Benzaldehyd, Nitrobenzol, Benzonitril, Azimidobenzol, Phenyldiimid ähnlich, desgleichen Vanillin, p-Nitro- und p-Cyanguajakol. Auch im Moschus kann ein NO_2 durch CN, N_3, CHO, $COCH_3$ usw. vertreten werden, ohne daß der Geruch stark nuanciert wird.

Was wir weiter über die Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch wissen, ist recht dürftig. Homologe Verbindungen riechen ähnlich; so z. B. Gaultheriaöl und Salicylsäureäthylester, Vanillin und Protokatechualdehydäthyläther, β-Naphtolmethyl- und -äthyläther, Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther, Anethol und Anäthol (C_2H_5–O–C_6H_4–C_3H_5), Anethol und Butenylanisol usf. Die Äthylgruppe führt aber in Äthern und Estern eine wesentliche Schwächung des Geruches herbei. Deshalb sind die Methylester im allgemeinen geschätztere Produkte, zumal sie die auffallende Eigenschaft haben, höher als die Äthylester zu schmelzen[1]). Anthranilsäure-isobutyl- und -amylester sind geruch-

[1]) Umgekehrt ist bekanntlich der pharmakologische Wert der Äthylgruppe ungleich größer als der des Methyls.

los; der Äthylester riecht nicht stark. Tritt ein Methyl in den Benzolkern ein, so ändert es den Geruch kaum, so daß Methylvanillin, α- oder γ-Kresotinsäuremethylester, Methylcumarin sehr ähnlich den Mutterſubstanzen riechen, eine Erscheinung, die Klimont glücklich die „Homologie der Gerüche" nennt. Kohlenstoffreichere Gruppen pflegen den Geruch stärker zu beeinflussen, namentlich das Allyl-, Propyl- und Propenylradikal. Eine besondere Funktion kommt dem Amyl zu, das den verschiedenartigsten Substanzen einen gleich- und eigenartigen Geruch verleiht. Amylalkohol, -acetat, -methylketon, ja selbst Amyl- und Diamylanilin sind Beispiele.

Einer eigentümlichen Erscheinung muß besondere Wichtigkeit beigelegt werden. Höhere Alkylgruppen pflegen geruchlose oder schwach riechende Verbindungen in Riechstoffe zu verwandeln. Hat man z. B. das Nitrobenzol durch weitere Nitrierung in das geruchlose Trinitrobenzol verwandelt, so kann man dieses wiederum durch Einführung einer ψ-Butyl- und Methylgruppe in einen ungemein kräftigen Riechstoff überführen. Phtalid ist geruchlos. Methyl-tert.-Butylphtalid, Isopropyl- oder Propylidenphthalid sind Aromatica, desgleichen Methylpropylbenzylalkohol und Isobutylbenzylalkohol im Gegensatz zu dem fast geruchlosen Benzylalkohol, sowie Äthyl- oder Isopropylphenylacetylen zum Unterschiede vom Phenylacetylen. Ich zweifle nicht, daß man diese Eigenart systematisch für die Synthese von Riechstoffen ausnutzen kann.

Der Stickstoff beteiligt sich vielfach am Aufbau von Riechstoffen. Die Nitrile (Benzonitril, Benzylcyanid, Phenylpropionitril, Menthonitril) sind keine hervorragend wertvollen Produkte, wohl aber Nitroderivate (Nitrobenzol, -toluole, -thiophen; Moschuspräparate), Azimidoverbindungen (o- und p-Azimidobenzaldehyd [1]), p-Azimidobenzoesäuremethylester [2]), p-Azimidoacetophenon, Azimidomoschus) und Basen: Indol, Skatol, Anthranilsäuremethylester; Dicarylamin [3]), Dithylnylamin [4]), beide äußerst wohlriechend, Cumylmethylamin, Cumyläthylamin; Methylphenylanisidin, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!N\!-\!C_6H_4\!-\!O\!-\!CH_3$, das nach Geranien und Veilchen riechen soll; Äthenylamido-β-naphthol, anisartig; Diäthylamidoessigsäurenitril und Diäthylamidopropionsäurenitril, campherartig. Erwähnt seien noch der Vollständigkeit halber die stark riechenden Senföle, das Isobutyrylurethan [5]) und die von Bamberger gewonnenen Substanzen $C_6H_4(CH_3)(N_2O\!-\!O\!-\!CH_3)$ und $ClC_6H_4\!-\!N_2O\!-\!O\!-\!CH_3$ (blumenartig [6]).

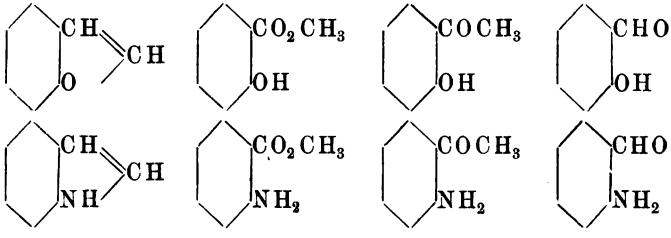
Die Halogene beeinflussen den Geruch wenig, wenn sie in den Benzolkern eintreten. Fluornitrobenzol riecht wie Nitrobenzol, Brom-β-naphtolmethyläther, chlorierte Benzaldehyde, m-Chlorhydrinden, Chlor-(brom, jod) dinitrobutylxylol, 2-Chlor-α-naphtylamin, p-Brombenzoësäuremethylester gleichen im Geruch den halogenfreien Substanzen. In der Seitenkette können Halogene eminente Geruchswandlungen bewirken. β-Bromstyrol riecht hyazinthähnlich, α-Bromstyrol sehr unangenehm.

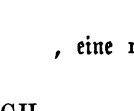
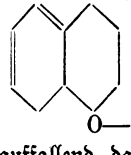
---

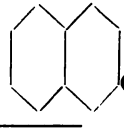
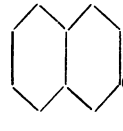
[1]) E. Bamberger und Ed. Demuth, Ber. 34, 2292. — [2]) Rupe und v. Majewski, a. a. O. — [3]) Rachel Lloyd, Ber. 20, 1261. — [4]) Dieselbe, ebenda 20, 1259. — [5]) Curtius, Journ. f. pr. Chem., N. F. 64, 401. — [6]) Bamberger, Ber. 30, 1259, 1262.

Carboxyle heben den Geruch auf, desgleichen Zufuhr eines Hydroxyls zu einem Alkohol oder Phenol. Methoxyle pflegen den Geruch zu ändern und wesentlich zu verbessern, desgleichen die Methylendioxygruppe, die wir so oft in ringförmig geschlossenen Riechstoffen und auffallenderweise niemals in offenen Ketten beobachten können.

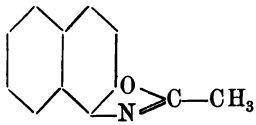
Die Stellungsisomerie[1]) ist von großem Einfluß auf den Geruch. Isovanillin ist geruchlos. Die NO_2-Gruppen müssen im künstlichen Moschus symmetrisch verteilt sein, wenn der intensiv riechende Körper entstehen soll. Symmetrisches Nitrobutyltoluol[2]) gibt deshalb bei der Nitrierung keinen Moschus. Enthält ein Riechstoff zwei Seitengruppen, so stehen diese in p- oder o-Stellung, niemals oder doch nur ganz ausnahmsweise in m-Stellung zueinander. Salicyl- und Anisaldehyd kommen in der Natur vor, nicht aber m-Oxybenzaldehydderivate. p-Methoxyacetophenon riecht sehr angenehm, das m-Isomere ist geruchlos, wie auch m-Azimidoacetophenon. o-Amidoacetophenon und o-Amidobenzaldehyd riechen stark, die entsprechenden m- und p-Verbindungen überhaupt nicht. Nur o-Nitrophenol und o-Oxybenzaldehyd sind Riechstoffe, desgleichen nur o-Oxy- und Amidobenzoësäuremethylester. Die Reihen:



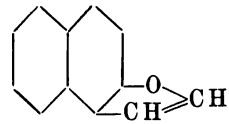
sind ausnahmslos o-Benzolderivate. Diese Beispiele ließen sich vermehren Ich will aber nur noch darauf aufmerksam machen, daß das besprochene Gesetz geeignet ist, die Geruchlosigkeit der α-Naphtolverbindungen und die Riechkraft der β-Naphtolabkömmlinge plausibel zu machen. Wenn wir die Formel des Nerolins auflösen,  , so sehen wir sofort, daß es ein Verwandter des Anethols ist, eine p-Verbindung, während der α-Naphtolmethyläther,  , eine m-Verbindung darstellt. Danach ist es auch nicht auffallend, daß die Substanzen

 ,  ,

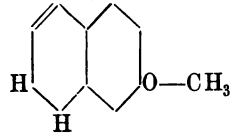
[1]) Vgl. Rupe und v. Majewski, a. a. O. — [2]) Baur, Ber. 30, 393.



und



mehr oder weniger starken Geruch zeigen, die Isomeren der α-Reihe aber nicht. Es wäre sicher interessant, den Körper



kennen zu lernen, in dem die Verwandtschaft zum Anethol noch deutlicher zutage tritt[1]). Enthält ein 6-Ring drei Seitengruppen, so ist die Stellung 1, 3, 4 vor den anderen bevorzugt. Unsere wertvollsten Riechstoffe zeigen diese „ideale Konfiguration" (Borneol, Menthol, Thymol, Carvacrol, Eugenol, Safrol, Carvon, Campher, Fenchon, Thujon, Menthon, Pulegon, Vanillin, Piperonal, Moschus u. a. m.). Es scheint mir ein Gesetz zu sein, welches die moderne Chemie beherrscht, daß eine organische Verbindung mit obiger Atomgruppierung einer technischen Anwendung fähig ist. Jedenfalls lehrt ein Blick in unsere Patentlisten, daß Substanzen mit der angegebenen Konstitution von der Technik vorzugsweise angewandt werden, weil sie alle Besonderheiten der o-, m- und p-Verbindungen in sich vereinigen und zumal für die Synthese komplizierter Ringgebilde (Farbstoffe) prädestiniert sind.

Die Hydrierung einer Äthylverbindung pflegt den Geruch zu ändern, ohne ihn zu schädigen (Cumarin und Melilotin, Zimt- und Hydrozimtaldehyd). Die dreifache Bindung ist dagegen manchmal von schädlichem Einfluß. Der Phenylpropiolaldehyd riecht stechend, während Zimt- und gar Hydrozimtaldehyd von hervorragendem Wohlgeruch sind.

Im allgemeinen hat jede riechende Substanz einen charakteristischen Geruch, und es ist wohl nur die mehr oder weniger große Übung und Geruchsschärfe der Beobachter daran schuld, daß sehr viele Körper als gleichriechend beschrieben werden. Gewisse typische, wenn auch vielfach nuanciert riechende Substanzen sind allerdings ungemein verbreitet. Daß in diesen Fällen die Konstitution und der Osmophor grundverschieden sein können, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Gibt es doch auch zahlreiche blaue und rote Farbstoffe, deren ähnliche Schattierung verschiedenen Chromophoren ihr Dasein verdankt. So riechen campherartig: Tetrabromhexan, Tetrabrompropan, tert. Butylcarbinol, Dimethylallylcarbinol, Methyläthylpropylcarbinol, Triäthylcarbinol, Dipropylcarbinol, ψ-Hexylcarbinol, Dimethylisopropylcarbinol, Methylallylpropylcarbinol, Diäthylallylcarbinol, Trichlorisopropylalkohol, Methyltrichlorpropylcarbinol, Chlorhexylalkohol, Pinakolinalkohol, Pentamethyläthylhydrat, Dimethyldiäthoxymethan, Octochloräther, Tribrompropylmethyläther, α-Pinakolin aus Isopropylisobutyläthenylglykol, Acetonchloroform, Äthyl-ψ-butylpina-

[1]) Es ist nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß auch die Substanzen, denen eine spezifische Heilwirkung zukommt, der o- oder p-Reihe angehören.

kolin, Methylpropylpinakolin, Acetyltetramethylen, Siliciumtriäthylchlorid, Triäthylsilikol, Isobutyryldinitroäthan, Isovaleryldinitroäthan und zahlreiche andere zum Teil schon früher erwähnte Körper. Pfefferminzartig: Isovalerylsdiäthylamid, Isopropylnitromethan, Tetraäthylharnstoff, Monochloräthylacetessigester, Schwefelsäurediäthylester, Acetisobutylidenacetessigester, Methyläthylaceton, Methylbutylketon, Mesityloxyd, m-Chlorhydrindon, 3-Methyl-2-hexanon, Methyltetramethylenketon, Suberon, 1-Methyl-2-äthanoylcyklopentan, Methyldimethyldihydropentenketon. Citronenähnlich: Citral, Menthonitril, a-m-Xylenoxylacetaldehydhydrat, p-Äthylphenoxylacetaldehydhydrat, ψ-Cumenoxylacetaldehydhydrat. Bittermandelölartig: p-Methyltolylketon, Nitrobenzol, p-Fluornitrobenzol, Nitrosoäthylanilin, o-Dinitrosobenzol, p-Fluortoluol, Benzaldehyd und chlorierte Derivate, m-Tolylaldehyd, Dibenzylchloramin, Benzonitril, Nitrothiophen usw. Anisartig: β-Naphtolacetylester, Anissäureäthylester, Anethol, seine Halogenderivate und Isomeren, Benzyl-n-propylketon, Dehydromenthylcarbinol, p-Xylohydrochinondimethyläther, p-Isopropylanisol. Zimtähnlich: Zimtaldehyd, Furfurakrylsäure, Äthylphenylcarbinol, m-Nitrostyrol, Phenylnitroäthylen usw. Auch der Geruch des Amylacetats ist oft zu beobachten.

Ob auch Körper von gleicher Konstitution verschieden riechen können, muß dahingestellt bleiben. Tiemann behauptet indessen, daß aktive Substanzen wohlriechender als ihre inaktiven Modifikationen sind. Daß bei chemisch ähnlichen Körpern auch Geruchsähnlichkeit zutage tritt, ist nicht verwunderlich. Die bekannte Analogie des Benzols und Thiophens äußert sich auch im Riechstoffcharakter. Furfuryliden- und -benzylidennitromethan: zimtartig. Nitrotiophen und Nitrobenzol: bittermandelölartig. Diphenyl-, Dithienyl- und Phenylthienylmethan: fruchtartig.

Die natürlichen Riechstoffe sind zahlreichen Umlagerungen zugänglich. Wir müssen zwei Fälle unterscheiden. Es handelt sich entweder (Beispiel Carvol → Carvacrol) darum, die Gruppe CO–CH in OH–C–C umzulagern, oder in der Mehrzahl der Fälle darum, eine Doppelbindung zu verschieben (CH_2–CH=CH_2 → CH=CH–CH_3). Während alkalische Agenzien erst bei erhöhter Temperatur einwirken, sind Säuren schon in der Kälte sehr eingreifend und schmieden häufig gleichzeitig offene Ketten zu Ringen zusammen. Man arbeitet deshalb im Terpengebiete am besten mit schwach alkalischen Lösungen, besonders bei Oxydationen. Durch die Umlagerungen werden die Terpenderivate in vielfältige nahe Beziehungen zueinander gebracht. Einige der wichtigsten Reaktionen, welche die Riechstoffe des aliphatischen, alicyklischen und aromatischen Gebietes verknüpfen, sind hier zusammengestellt, um den Zusammenhang der Riechstoffe zu demonstrieren.

1. Übergänge aus dem aliphatischen in das alicyklische Gebiet.

Semmler[1]) führt Linalool in cyklisches Linaloen über, Ph. Barbier[2]) dasselbe in Limonen, Bertram und Walbaum[3]) in Dipenten und Terpinen, Tiemann und Schmidt[4]) in Terpinhydrat.

---

[1]) Ber. 27, 2520. — [2]) Compt. rend. 116, 1062. — [3]) Journ. f. pr. Chem., N. F. 45, 601; Bull. 1893, 802. — [4]) Ber. 28, 2137.

Ulrich Eckart[1]) und Ph. Barbier[2]): Übergang von Geraniol in Dipenten bzw. Limonen. Bertram und Walbaum verwandeln Geraniol in Terpinen, Tiemann und Schmidt[3]) in Terpinhydrat.

Tiemann und Krüger[4]) lagern ψ-Jonon in Jonon um; hierher gehört auch die Isomerisierung von Citral zu Cyklocitral, von Geraniol zu Cyklogeraniol.

Citronellol gibt leicht Isopulegol[5]), Isopulegon[6]) und Dihydro-m-xylol[7]).

2. Übergänge aus dem aliphatischen in das aromatische Gebiet.

Citral geht quantitativ in Cymol über[8]). Synthese des m-Camphers aus Isobutylidenbisacetessigester[9]).

3. Übergänge aus dem alicyklischen in das aliphatische Gebiet.

Umwandlung von l-Menthonoxim in Menthonitril[10]), von Fenchonoxim in Fenchonitril[11]), von Campheroxim in Campholensäurenitril[12]).

4. Übergänge aus dem alicyklischen in das aromatische Gebiet.

Darstellung von m-Cymol[13]) aus Fenchon, von Cymol aus Phellandren[14]), Camphen[15]), Menthol[16]).

Carvacrol wird erhalten aus Nitrosopinen[17]), aus Terpineolnitrosochlorid[18]), aus Carvoxim[19]), aus Hydrobromcarvon[20]), aus Carvon[21]), aus Thujon[22]), aus Campher usw.

Thymol aus Menthon[23]).

Eine Fülle anderer Reaktionen vermittelt den Zusammenhang von Riechstoffderivaten, der durch Betrachtung der Umlagerungen, die innerhalb eines Gebietes vorkommen, noch wesentlich deutlicher hervortritt. Übergänge aromatischer natürlich vorkommender Riechstoffe in aliphatische und alicyklische sind bislang nicht gefunden worden. Zweifellos sind derartige Synthesen ausführbar. Bemerkenswert ist noch, daß das Carvacrol in nahen Beziehungen zu vielen Duftstoffen steht, während Verwandte des Thymols relativ selten sind. Das Analogon des Carvons, das durch Umlagerung Thymol geben müßte wie jenes Carvacrol, „Thymon", ist nicht bekannt. Desgleichen fehlen Verknüpfungspunkte von aromatischen Geruchsträgern, die zwei oder mehr Sauerstoffatome enthalten (Eugenol, Safrol, Piperonal, Vanillin usw.), mit solchen der aliphatischen und alicyklischen Reihe.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 229, 379. — [2]) Bull. [3] 9, 998. — [3]) Ber. 28, 2137. — [4]) Ber. 26, 2691. — [5]) Ph. Barbier und G. Léser, Compt. rend. 124, 1308. — [6]) Tiemann und Schmidt, Ber. 30, 22. — [7]) Berley, Bull. [3] 17, 175. — [8]) Semmler, Ber. 23, 2965; 24, 201. — [9]) Knövenagel, Ann. 281, 44; Ber. 26, 1085. — [10]) Wallach, Ann. 278, 302. — [11]) Wallach und Hartmann, ebenda 259, 228; 263, 137. — [12]) Nägeli, Ber. 16, 497. Bei der Darstellung des Fenchonitrils und Campholensäurenitrils findet nur eine partielle Aufspaltung des Ringes statt. — [13]) Wallach, Ann. 275, 157. — [14]) Wallach nnd Herbig, ebenda 287, 371. — [15]) Berthelot und Cahours. — [16]) Brühl, Ber. 24, 3374. — [17]) Kremers, Amer. chem. Journ. 16, 404; Wallach, Ber. 28, 1313; Baeyer, ebenda 28, 646. — [18]) Wallach, ebenda 28, 1773. — [19]) Baeyer, ebenda 27, 813. — [20]) Derselbe, ebenda 812. — [21]) Schweizer, ebenda 1841. — [22]) Wallach und Scharfenbern, Ann. 286, 108. — [23]) E. Beckmann und H. Eickelberg, Ber. 29, 418.

Auf die Umwandlung zahlreicher Riechstoffe in wertvollere durch Auf- und Abbau ist bereits an anderer Stelle eingegangen worden. Wie der β-Naphtolmethyläther, so kann auch der künstliche Moschus zu den natürlichen Riechstoffen in Beziehung gebracht werden. Baur hat nachgewiesen, daß erst die Propyl-, nicht aber die Äthylgruppe dem Trinitrotoluol Riechstoffcharakter verleiht. Im Moschus finden wir also auch, wie in so vielen natürlichen Aromaticis, die Methyl- neben der Propylgruppe im Sechsring. An die chemische Verwandtschaft, welche die Träger fundamental verschiedener Gerüche, Citral, Geraniol, Terpinol, Jonon, verknüpft, braucht man kaum zu erinnern, um zu der Überzeugung von der Einheit der Riechstoffe zu kommen.

Achtes Kapitel.

Quantitative Bestimmung der Riechstoffe.

Die im Handel befindlichen ätherischen Öle sind als Gemische von Riechstoffen aufzufassen. Ihre Analyse besteht in der Bestimmung der kostbaren Bestandteile, im Kümmelöl z. B. des Carvons, im Palmarosaöl des Geraniols, im Citronenöl des Citrals, im Nelkenöl des Eugenols usw. Die Wertbestimmung ist um so notwendiger, als die ätherischen Öle oft, und zwar in ganz raffinierter Weise verfälscht werden. Da auch die künstlich gewonnenen Aromatica vielfach in betrügerischer Absicht mit indifferenten Körpern vermischt werden, so ist auch für sie die Analyse nicht zu entbehren.

Ob ein künstlicher Riechstoff rein vorliegt, kann durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und spezifisches Gewicht erkannt werden. Schwieriger ist die Prüfung der ätherischen Öle, weil ihre Beschaffenheit innerhalb gewisser Grenzen Schwankungen unterliegt[1]). Eine Fälschung kann in zweierlei Weise erfolgen. Entweder fügt man dem Öle einen wertlosen Bestandteil hinzu, oder man entzieht ihm einen wertvollen. Im ersteren Falle bedient man sich meist des Terpentinöls, dessen Eigengeruch dann nicht zutage tritt. Der Nachweis geschieht durch Isolierung des Pinens oder, wenn das verfälschte Öl an sich pinenhaltig ist, durch den Vergleich mit der entsprechenden Fraktion eines reinen Öles. Weitere Verfälschungsmittel, wie Cedernholzöl, Copaiva- und Gurjunbalsamöl, sind in 70- bis 90prozentigem Alkohol schwerer löslich als die reinen ätherischen Öle, sind ferner an ihrem hohen spezifischen Gewicht (über 0,9), ihrem über 250° liegenden Siedepunkte und ihrer starken Linksdrehung zu erkennen. Alkohol wird im Vorlauf des Öles durch Jodoformbildung, fettes Öl durch die Akroleinreaktion des Destillationsrückstandes, Mineralöl, Petroleum usw. durch die Beständigkeit gegen Oxydationsmittel nachgewiesen. Die Entwertung eines ätherischen Öles durch Entfernung eines Riechstoffes wird z. B. beim

[1]) Vgl. das Buch von Hofmann und Gildemeister, S. 249.

Thymianöl angewandt, dem Thymol durch Ausfrieren entzogen wird, oder beim Kümmelöl, aus dem der Fälscher ein Quantum Carvon herausfraktioniert.

In erster Linie ist es notwendig, die physikalischen Eigenschaften eines ätherischen Öles, Siedepunkt, Erstarrungspunkt, spezifisches Gewicht, optisches Verhalten, Löslichkeit, Geruch und Geschmack festzustellen und diese Konstanten stets mit denen eines reinen Öles zu vergleichen. Man wird dann objektive und subjektive Anhaltspunkte zur Beurteilung der Reinheit gewinnen.

In zweiter Linie muß der Gehalt an Riechstoff nach chemischen Methoden quantitativ bestimmt werden. Das ist natürlich am einfachsten, wenn ein Körper der Träger des Geruchs ist, wie es bei vielen Ölen zutrifft.

Alkohole werden durch Veresterung analysiert, z. B. Geraniol, Terpineol, Linalool, Citronellol, Borneol, Menthol. Die beständigeren Alkohole werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid quantitativ verestert: Borneol und Geraniol[1]), Menthol[2]). Linalool und Terpineol[3]) geben bei der Acetylierung nur dann befriedigende Resultate, wenn man die Versuchsbedingungen stets genau in gleicher Weise einhält. Die Acetylierung erfolgt durch ein- bis zweistündiges Kochen des Öles (10 bis 20 ccm) mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und 1 bis 2 g geschmolzenem Natriumacetat. Überschüssiges Anhydrid wird durch Erwärmen mit etwas Wasser zerstört. In einem Teile des acetylierten Öles wird dann die Verseifungszahl bestimmt. Noch einfacher gestaltet sich die Veresterung, wenn man die Acetylierung mit einem Gemisch von 120 Tln. Essigsäureanhydrid und 880 Tln. wasserfreiem Pyridin durchführt[4]). Sie gab aber bei der Analyse des Terpineols, Linalools, Benzylalkohols und Geraniols ungenaue Resultate.

Der **Estergehalt** wird durch Verseifung festgestellt, so das Linalylacetat im Bergamott- und Lavendelöl, das Methylsalicylat im Gaultheriaöl. Man erhitzt etwa 1 bis 2 g des Öles 1 bis 2 Stunden mit 10 bis 20 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge und titriert nach Wasserzusatz mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure und Phenolphthaleinlösung[5]). Öfters enthalten Ester noch andere chemische Gruppen, deren Sonderheiten sie zur Analyse geeignet machen (wie z. B. Gaultheriaöl das Hydroxyl, Anthranilsäuremethylester das Amid).

Zu den **Aldehyden**, deren Gehaltsbestimmung hervorragendes Interesse hat, gehören Citral, Zimtaldehyd, Vanillin, ferner Benzaldehyd und Cuminol. Man schüttelt in einem geeigneten langhalsigen Kölbchen („Cassiakölbchen" von Schimmel u. Co.) 10 ccm Cassiaöl mit etwa 30prozentiger Natriumbisulfitlösung in der Wärme durch. Die beobachtete Volumenverminderung entspricht dem Aldehydgehalt des Öles. Dasselbe Verfahren ist zur Citralbestimmung im Lemongrasöl geeignet, nicht aber im Citronenöl, weil dessen Aldehydmenge zu gering ist, und weil die unlöslich sich abscheidende Citronellalnatriumbisulfitverbindung ein genaues Ablesen unmöglich macht. Dennoch kann auch in diesem

---

[1]) Bertram und Gildemeister, Journ. f. pr. Chem., N. F. **49**, 189. — [2]) Poover und Kleber, Arch. d. Pharm. **232**, 653. — [3]) Schimmel u. Co. — [4]) A. Verley und Fr. Bölsung, Ber. **34**, 3354. — [5]) Kremel, Pharm. Post **21**, 789, 821; Schimmel u. Co., Gesch.-Ber. 1895, Okt., 16; Soldaini und Berté, Gaultheriaöl; Edward Kremers und Martha M. James, Pharm. Rev. **16**, 130.

Falle die Bisulfitmethode angewandt werden[1]). Man schüttelt das Citronenöl mit dem Reagens, destilliert das ganze Gemisch im Vakuum ab und unterwirft das in der Vorlage befindliche, von der wässerigen Schicht getrennte Öl der Polarisation. Es muß, wenn das Ausgangsmaterial rein war, 8° bis 11° mehr als dieses drehen. Je mehr Terpentinöl zugesetzt war, desto geringer ist die Drehung geworden. Die Abnahme beträgt etwa 1,41° für je 1 Proz. des Verfälschungsstoffes.

Wenn man die schweflige Säure in der Bisulfitlösung durch Jod titriert, dann kann man nach Bindung des Aldehyds die Abnahme des SO_2-Gehaltes ermitteln und danach die Aldehydmenge berechnen. Man wendet zweckmäßig $^1/_2$ prozentige Aldehydlösung und eine Lösung von 12 g Kalibisulfit in 1 Liter Wasser an. Die Bestimmung des Benzaldehyds und Vanillins gab gute Resultate[2]).

Läßt man auf ein aldehydhaltiges Öl eine bestimmte überschüssige Menge Phenylhydrazin einwirken, trennt das entstandene Hydrazon von dem unangegriffenen Reagens und oxydiert letzteres durch Kochen mit Fehlingscher Lösung, so gibt das Volumen des gasförmig abgespaltenen Stickstoffs einen Maßstab für das Aldehydquantum (Bestimmung von Benzaldehyd und Cuminol)[3]). Die Methode ist für Citronen- und Zimtöl nicht geeignet[4]). Das bei 145,5° schmelzende Vanillin-p-Bromphenylhydrazon und das bei 182° schmelzende β-Naphthylhydrazon können zur Wertung des Riechstoffes herangezogen werden. Das Kondensationsprodukt wird bei 90° bis 100° getrocknet und direkt gewogen. Anwesenheit von Vanillinsäure schadet nichts. Das Ergebnis ist sehr genau[5]).

Vanillin läßt sich auch direkt mit $^1/_2$ n-Salzsäure und Phenolphthalein titrieren[6]). Liegt es im Gemisch mit Piperonal vor, so oxydiert man es mit Platinchlorwasserstoffsäure zu Dehydrodivanillin, das zur Wägung gebracht wird, während Piperonal unverändert bleibt[7]).

Das Benedict-Strachesche Verfahren, das sich auf die Bestimmung des Carbonylsauerstoffs gründet, ist in einigen Fällen (z. B. zur Ermittelung der Methylnonylketonmenge im Rautenöl) zur Analyse von Ketonen geeignet. Die des Carvons im Kümmelöl, des Jonons in Veilchenpräparaten, des Camphers im Campheröl beruht indessen auf anderen Grundlagen.

Kocht man Kümmelöl in alkoholischer Lösung mit etwa der Hälfte Hydroxylaminhydrochlorat und der äquivalenten Menge Natriumbicarbonat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und destilliert die Mischung nach dem Verdünnen mit Dampf, so kann man mit einiger Genauigkeit den Punkt treffen, wo nach Beseitigung des Terpens das erstarrende Carvoxim überzugehen beginnt. Dieses wird sorgfältig gesammelt und gewogen[8]). Doch ist es auch möglich,

---

[1]) G. Mancuso-Lima, Staz. sperim. agric. ital. **30**, 631. — [2]) Maximilian Ripper, Mon. f. t. An. **21**, 1079. — [3]) Benedict und Strache, Mon. f. Chem. **14**, 270. — [4]) Schimmel u. Co., Gesch.-Ber. 1893, Okt., 48. — [5]) Jos. Hanuš, Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 531. — [6]) Welmans, Pharm. Ztg. **43**, 634. — [7]) Hanuš, Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 657. — [8]) Kremers und Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 76; Kremers, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 16—23.

das unverbrauchte Hydroxylamin titrimetrisch zu bestimmen. Erhitzt man Kümmelöl mit Natriumbisulfitlösung, so nimmt diese alles Carvon als dihydrosulfosaures Natrium auf. Das Terpen wird ausgeäthert und gewogen oder die Menge der schwefligen Säure wird vor und nach der Reaktion festgestellt. In der Praxis begnügt man sich oft damit, das spezifische Gewicht des Öles zu ermitteln und unter der Voraussetzung, daß Limonen ($d = 0{,}850$) und Carvon ($d = 0{,}964$) die einzigen Bestandteile sind, den Ketongehalt zu berechnen.

Jonon wird als p-Bromphenylhydrazon gewogen, nachdem es aus dem Extrakt, dem Fett, der Pomade usw. in geeigneter Weise durch 80prozentigen Alkohol, gespannten Dampf usw. einigermaßen rein isoliert worden ist. Der Schmelzpunkt (110° bis 140°) liegt um so höher, je mehr α-Jonon im Präparat enthalten ist, so daß man bei einiger Übung aus dem Schmelzpunkt das Verhältnis von α- und β-Jonon zu erkennen vermag [1]). Die Trennung der Veilchenketone von Nichtketonen erfolgt durch p-phenylhydrazinsulfosaures Natron. Das Kondensationsprodukt wird durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in seine Komponenten zerlegt. Die Trennung und der Nachweis der beiden Jononmodifikationen wurde schon früher besprochen. Geringe Mengen der α-Spielart werden durch Umkristallisieren des Semicarbazons in den alkoholischen Mutterlaugen angehäuft und als p-Bromphenylhydrazon nachgewiesen.

Der Camphergehalt in Ölen wird durch direkte Isolierung des Ketons, die durch Fraktionieren und Ausfrieren ausgeführt wird, ermittelt [2]).

Phenole können durch 5prozentige Natronlauge aus Ölen ausgeschüttelt werden. Die Volumverminderung wird abgelesen usw. Die Methode findet zur Bestimmung des Thymols, Carvacrols, Eugenols spärliche Verwendung. Sie ist sehr ungenau.

Die Überführung des Phenols in einen Benzoësäureester wurde zur Wertung des Nelkenöles [3]) empfohlen. Das Öl wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, das Benzoyleugenol aus Alkohol umkristallisiert. Man muß sehr genau nach der sorgfältig ausgearbeiteten Vorschrift arbeiten, erzielt aber dennoch bei terpenreichen Ölen schlechte Ergebnisse.

Die Acetylierungsmethode von Berley und Bölsung, die schon bei den Alkoholen behandelt wurde, befriedigt namentlich bei der Bestimmung des Guajakols, Thymols, Eugenols und Carvacrols.

Ein von Messinger und Vortmann [4]) angegebenes Verfahren zur Analyse von Phenolen wurde zur Titration des Thymols [5]) und Gaultheriaöles [6]) modifiziert. Thymol wird aus alkalischer Lösung als rote Jodverbindung gefällt. Der Überschuß von Jod wird mit Thiosulfat titriert. 1 Mol. Thymol erfordert 4 Atome Jod und 2 Mol. Natriumhydroxyd. Die jodierte Substanz entspricht der Formel $C_{10}H_{12}J_2O$. Der Salicylsäureester muß vor der Titrierung verseift werden.

---

[1]) R. Schmidt, Ztschr. f. ang. Chem. 1900, S. 189. — [2]) H. Löhr, Chem.-Ztg. 25, 292. — [3]) Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 1, 278. — [4]) Ber. 23, 2753. — [5]) E. Kremers und O. Schreiner, Parm. Rev. 14, 221. — [6]) Kremers und Martha M. James, ebenda 16, 130.

Falle die Bisulfitmethode angewandt werden [1]). Man schüttelt das Citronenöl mit dem Reagens, destilliert das ganze Gemisch im Vakuum ab und unterwirft das in der Vorlage befindliche, von der wässerigen Schicht getrennte Öl der Polarisation. Es muß, wenn das Ausgangsmaterial rein war, 8° bis 11° mehr als dieses drehen. Je mehr Terpentinöl zugesetzt war, desto geringer ist die Drehung geworden. Die Abnahme beträgt etwa 1,41° für je 1 Proz. des Verfälschungsstoffes.

Wenn man die schweflige Säure in der Bisulfitlösung durch Jod titriert, dann kann man nach Bindung des Aldehyds die Abnahme des SO_2-Gehaltes ermitteln und danach die Aldehydmenge berechnen. Man wendet zweckmäßig $^1/_2$ prozentige Aldehydlösung und eine Lösung von 12 g Kalibisulfit in 1 Liter Wasser an. Die Bestimmung des Benzaldehyds und Vanillins gab gute Resultate [2]).

Läßt man auf ein aldehydhaltiges Öl eine bestimmte überschüssige Menge Phenylhydrazin einwirken, trennt das entstandene Hydrazon von dem unangegriffenen Reagens und oxydiert letzteres durch Kochen mit Fehlingscher Lösung, so gibt das Volumen des gasförmig abgespaltenen Stickstoffs einen Maßstab für das Aldehydquantum (Bestimmung von Benzaldehyd und Cuminol) [3]). Die Methode ist für Citronen- und Zimtöl nicht geeignet [4]). Das bei 145,5° schmelzende Vanillin-p-Bromphenylhydrazon und das bei 182° schmelzende β-Naphthylhydrazon können zur Wertung des Riechstoffes herangezogen werden. Das Kondensationsprodukt wird bei 90° bis 100° getrocknet und direkt gewogen. Anwesenheit von Vanillinsäure schadet nichts. Das Ergebnis ist sehr genau [5]).

Vanillin läßt sich auch direkt mit $^1/_2$ n-Salzsäure und Phenolphthalein titrieren [6]). Liegt es im Gemisch mit Piperonal vor, so oxydiert man es mit Platinchlorwasserstoffsäure zu Dehydrodivanillin, das zur Wägung gebracht wird, während Piperonal unverändert bleibt [7]).

Das Benedict-Strachesche Verfahren, das sich auf die Bestimmung des Carbonylsauerstoffs gründet, ist in einigen Fällen (z. B. zur Ermittelung der Methylnonylketonmenge im Rautenöl) zur Analyse von Ketonen geeignet. Die des Carvons im Kümmelöl, des Jonons in Veilchenpräparaten, des Camphers im Campheröl beruht indessen auf anderen Grundlagen.

Kocht man Kümmelöl in alkoholischer Lösung mit etwa der Hälfte Hydroxylaminhydrochlorat und der äquivalenten Menge Natriumbicarbonat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und destilliert die Mischung nach dem Verdünnen mit Dampf, so kann man mit einiger Genauigkeit den Punkt treffen, wo nach Beseitigung des Terpens das erstarrende Carvoxim überzugehen beginnt. Dieses wird sorgfältig gesammelt und gewogen [8]). Doch ist es auch möglich,

---

[1]) G. Mancuso-Lima, Staz. sperim. agric. ital. 30, 631. — [2]) Maximilian Ripper, Mon. f. t. An. 21, 1079. — [3]) Benedict und Strache, Mon. f. Chem. 14, 270. — [4]) Schimmel u. Co., Gesch.-Ber. 1893, Okt., 48. — [5]) Jos. Hanuš, Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 3, 531. — [6]) Welmans, Pharm. Ztg. 43, 634. — [7]) Hanuš, Z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 3, 657. — [8]) Kremers und Schreiner, Pharm. Rev. 14, 76; Kremers, Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 16—23.

das unverbrauchte Hydroxylamin titrimetrisch zu bestimmen. Erhitzt man Kümmelöl mit Natriumbisulfitlösung, so nimmt diese alles Carvon als dihydrosulfosaures Natrium auf. Das Terpen wird ausgeäthert und gewogen oder die Menge der schwefligen Säure wird vor und nach der Reaktion festgestellt. In der Praxis begnügt man sich oft damit, das spezifische Gewicht des Öles zu ermitteln und unter der Voraussetzung, daß Limonen ($d = 0{,}850$) und Carvon ($d = 0{,}964$) die einzigen Bestandteile sind, den Ketongehalt zu berechnen.

Jonon wird als p-Bromphenylhydrazon gewogen, nachdem es aus dem Extrakt, dem Fett, der Pomade usw. in geeigneter Weise durch 80prozentigen Alkohol, gespannten Dampf usw. einigermaßen rein isoliert worden ist. Der Schmelzpunkt (110° bis 140°) liegt um so höher, je mehr α-Jonon im Präparat enthalten ist, so daß man bei einiger Übung aus dem Schmelzpunkt das Verhältnis von α- und β-Jonon zu erkennen vermag [1]). Die Trennung der Veilchenketone von Nichtketonen erfolgt durch p-phenylhydrazinsulfosaures Natron. Das Kondensationsprodukt wird durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in seine Komponenten zerlegt. Die Trennung und der Nachweis der beiden Jononmodifikationen wurde schon früher besprochen. Geringe Mengen der α-Spielart werden durch Umkristallisieren des Semicarbazons in den alkoholischen Mutterlaugen angehäuft und als p-Bromphenylhydrazon nachgewiesen.

Der Camphergehalt in Ölen wird durch direkte Isolierung des Ketons, die durch Fraktionieren und Ausfrieren ausgeführt wird, ermittelt [2]).

Phenole können durch 5prozentige Natronlauge aus Ölen ausgeschüttelt werden. Die Volumverminderung wird abgelesen usw. Die Methode findet zur Bestimmung des Thymols, Carvacrols, Eugenols spärliche Verwendung. Sie ist sehr ungenau.

Die Überführung des Phenols in einen Benzoësäureester wurde zur Wertung des Nelkenöles [3]) empfohlen. Das Öl wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, das Benzoyleugenol aus Alkohol umkristallisiert. Man muß sehr genau nach der sorgfältig ausgearbeiteten Vorschrift arbeiten, erzielt aber dennoch bei terpenreichen Ölen schlechte Ergebnisse.

Die Acetylierungsmethode von Berley und Bölsung, die schon bei den Alkoholen behandelt wurde, befriedigt namentlich bei der Bestimmung des Guajakols, Thymols, Eugenols und Carvacrols.

Ein von Messinger und Vortmann [4]) angegebenes Verfahren zur Analyse von Phenolen wurde zur Titration des Thymols [5]) und Gaultheriaöles [6]) modifiziert. Thymol wird aus alkalischer Lösung als rote Jodverbindung gefällt. Der Überschuß von Jod wird mit Thiosulfat titriert. 1 Mol. Thymol erfordert 4 Atome Jod und 2 Mol. Natriumhydroxyd. Die jodierte Substanz entspricht der Formel $C_{10}H_{12}J_2O$. Der Salicylsäureester muß vor der Titrierung verseift werden.

---

[1]) R. Schmidt, Ztschr. f. ang. Chem. 1900, S. 189. — [2]) H. Löhr, Chem.-Ztg. 25, 292. — [3]) Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 1, 278. — [4]) Ber. 23, 2753. — [5]) E. Kremers und O. Schreiner, Parm. Rev. 14, 221. — [6]) Kremers und Martha M. James, ebenda 16, 130.

Schließlich sei noch ein origineller analytischer Prozeß[1]) erwähnt, von dem ich nicht weiß, ob er sich schon bewährt hat. Er beruht auf der Tatsache, daß 1 Mol. Phenol 1 Mol. Ammoniak aus Natriumamid freimacht. Das Reagens wird mit trockenem thiophenfreien Benzol gekocht und jede Spur von Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom entfernt. Dann wird das mit geschmolzenem Natriumacetat entwässerte Öl hinzugefügt und das sich entwickelnde NH_3 in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen.

Von basischen Riechstoffen kommen nur Indol und Anthranilsäureester in Betracht. Ersteres wird in petrolätherischer Verdünnung als Pikrat ausgefällt und gewogen. Letzterer wird aus ätherischer Lösung als Sulfat isoliert. In diesem wird die Schwefelsäure titrimetrisch bestimmt. Die Methode läßt das Aromaticum unverändert, hat aber den Nachteil, daß andere Basen (Methylanthranilsäureester) mit gefällt und titriert werden[2]). Erdmann[3]) diazotiert den Ester und kuppelt ihn mit β-Naphthol oder β-Naphtholdisulfosäure. Der Vorgang verläuft durchaus quantitativ. Es muß ihm aber die Isolierung des Anthranilsäureesters durch Ausschütteln des Öles mit verdünnten Säuren vorangehen, die nicht genügend genau durchzuführen ist. Am besten kombiniert man deshalb beide Methoden, isoliert den Ester nach der ersterwähnten und bestimmt ihn nach der zweiten.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß man sowohl in Ölen wie in einheitlichen Körpern die Methoxylgruppe nach dem bewährten Verfahren von S. Zeisel[4]) quantitativ ermitteln kann. Das Methoxyl wird durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl, dieses durch alkoholische Silbernitratlösung in Jodsilbersilbernitrat und letzteres Doppelsalz durch Wasser schließlich in Jodsilber übergeführt.

Neuntes Kapitel.

Physiologisches Verhalten der Riechstoffe.

In einem Buche, das von Riechstoffen handelt, darf die Physiologie des Geruches nicht unberücksichtigt bleiben. Sie ist von Zwaardemaker in seinem mehrfach erwähnten Buche, dem die folgenden Ausführungen großenteils entnommen sind, eingehend behandelt worden. Die physiologischen Versuche sind fast sämtlich mit unreinen Substanzen angestellt worden, liefern aber dennoch wertvolle Aufschlüsse über das Wesen des Geruches.

Der Geruchssinn der Tiere ist bedeutend schärfer als beim Menschen entwickelt. Während wir gewohnt sind, Auge und Ohr stetig zu üben und durch

---

[1]) S. B. Schryver, Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 553. — [2]) Hesse und Zeitschel, Ber. 34, 296. — [3]) Erdmann, ebenda 35, 24, 2355. — [4]) Mon. f. Chem. 6, 988 und 7, 406.

den Gebrauch zu vervollkommnen, haben wir die Nase stets stiefmütterlich behandelt und dadurch die Verkümmerung des Organes herbeigeführt, das beim Tiere ungleich mächtiger entwickelt ist. Dieses kann Gerüche wahrnehmen, für die der Mensch unempfindlich scheint und zwar auf Entfernungen hin, die uns fabelhaft vorkommen. Besonders scharf ist das Riechvermögen der Insekten. Sie werden von Blüten angezogen, deren Geruch dem Menschen verborgen bleibt. Das Männchen jeder Art wird durch den Geruch des Weibchens aus meilenweiter Entfernung herbeigeführt. Dem Geruch kommt besonders für das Geschlechtsleben der Tiere eine gewaltige Bedeutung zu.

Geruch und Geschmack stehen in engem Zusammenhang. Wenn wir eine Speise schmecken, so üben wir tatsächlich ein Riechen aus. Der Geruch der Nahrung bringt beim Kauen in den Pharynx und erst bei der Ausatmung in das Riechorgan. Er kommt also erst bei der Atmung, die unmittelbar nach der Schlingbewegung stattfindet, zur Geltung. Wenn man die Nase zuhält und das Schlingen vermeidet, so kann man nur salzigen, süßen, bitteren oder sauern Geschmack wahrnehmen, nicht aber z. B. den Geschmack verschiedener Säuren (Salz-, Essig-, Salpetersäure), die man mittels der Nase ohne weiteres unterscheiden kann. Der Geruch beeinflußt die Stimmung des Menschen und erzeugt das Gefühl des Behagens bzw. Widerwillens, wie schon die Ausdrücke „angenehmer, unangenehmer Geruch" besagen. Moderne Schriftsteller (Zola, Tolstoi) weisen mit unverkennbarer Vorliebe auf den Zusammenhang von Geruch und Geschlechtsleben des Menschen hin. Sie schreiben dem Weibe einen eigenartigen Geruch zu, der die Männer in geschlechtliche Erregung zu bringen vermöge.

Ein „scharfer" Geruch ist wohl von einem „feinen" zu unterscheiden. Der erstere Ausdruck bezeichnet eine quantitative, der letztere eine qualitative Größe. Der erstere drückt die Fähigkeit aus, sehr kleine Mengen eines Riechstoffes wahrzunehmen, der letztere, sehr ähnliche Nuancen zu unterscheiden. Die Vernachlässigung des Gebrauches der Nase macht es erklärlich, daß die Feinheit des Geruches bei den meisten Menschen eine sehr geringe ist. Wir können zwar die geringsten Farb- und Tonunterschiede sehr genau erkennen, sind aber in der Unterscheidung von Geruchsqualitäten sehr unbeholfen. Daß man durch Übung diesem Mangel abhelfen kann, erkennt man am besten daraus, daß Angehörige gewisser Stände für die Nuancen mancher Gerüche sehr empfindlich sind. So die Tee-, Hopfen-, Wein- und Cigarrenhändler, die den Wert der Ware nach deren Geruch genau zu schätzen wissen. Dergleichen Leute haben auch ein ausgezeichnetes Geruchsgedächtnis, das den übrigen Menschen durchaus fehlt. Es gibt Parfümeure, die mehrere Hundert verschiedener Gerüche unterscheiden und nach längerer Zeit noch jeden einzelnen wiedererkennen können.

Die Nase ist das „empfindlichste" Sinnesorgan. Die leichteste Erkältung, der geringfügigste Schnupfen hebt die Geruchsfähigkeit und somit in der Regel auch die Geschmacksempfindung auf. Aber auch im normalen Zustande zeigt sich die Empfindlichkeit des Riechapparates in der schnellen Abstumpfung für einzelne Gerüche. Wenn man mehrere Male an einem Aromaticum gerochen hat, findet keine Erregung der Geruchsnerven mehr statt. Wohl aber ist die Nase dann noch für andere Gerüche empfänglich. Es ist auffallend, daß man

gerade für Jonon leicht unempfindlich wird. Die Käufer des wunderbaren Riechstoffes haben oft geklagt, daß das Jonon gar keinen Geruch habe, was bei einer Substanz, von der das Kilogramm etwa 8000 Mk. kostete, besonders unerwünscht war. Aber sie haben doch allmählich die Selbsttäuschung erkannt. Nur sie, aber nicht neu herantretende Personen waren für das Aroma abgestumpft. Daß die Empfindlichkeit des Geruches durch Rauchen und den Gebrauch des Schnupftabaks arg beeinträchtigt wird, kann keinem Zweifel unterliegen. Die Ermüdung des Riechorgans ist von Aronsohn und Zwaardemaker quantitativ verfolgt worden. Wenige Minuten der Einwirkung des Riechstoffes genügen zur vollständigen Abstumpfung. Bei Anwendung von Cumarin ist eine Erholungspause von etwa drei Minuten erforderlich, um die Funktion der Nase wieder herzustellen. Der Verlauf einer Ermüdungskurve ist von der Dauer und Intensität des Riechreizes abhängig.

Ich habe schon einmal darauf hingewiesen, daß viele Riechstoffe in reinem bzw. kristallisiertem Zustande gar nicht oder schwach oder sogar unangenehm riechen, während ihr wirkliches Aroma erst in starker Verdünnung hervortritt. Es ist möglich, daß physikalische, aber auch, daß physiologische Ursachen dieser Erscheinung zugrunde liegen. Sie bedarf noch weiterer Aufklärung.

Die Zeit, welcher ein Geruch bedarf, um empfunden zu werden, ist bei verschiedenen Riechstoffen verschieden groß. Ihre Messung geschieht nach den Methoden von Moldenhauer (1883), Buccola (1882) und Beaunis (1883) dadurch, daß die mit Riechstoff geschwängerte Luft durch die Nasenhöhle geleitet und das Maximum des Reizes notiert wird. Die Reaktionszeit beträgt z. B. in $^1/_{1000}$ Sekunde für Campher 226, 246 und bei anderen Beobachtern 492 und 500. Die Verfahren sind ungenau, weil der Luftstrom störende Geräusche verursacht und neben der Geruchs- auch eine Tastempfindung auslöst. Beide Übelstände vermeidet Zwaardemaker in einem von ihm erfundenen Apparate. Er läßt die mit Riechstoff beladene Luft durch stoßweises Riechen oder „Schnüffeln" aspirieren und den Verlauf der Aspiration selbsttätig aufzeichnen, während die Zeitdauer durch eine Stimmgabel registriert wird. Der Zeitpunkt des Eintretens der Wahrnehmung wird durch ein elektrisches Signal von dem Beobachter angegeben. Die Reaktionszeit ist beim Schnüffeln geringer als beim langsamen Aufziehen („flairer"), weil im letzteren Falle das Riechgas durch Diffusion zu den Riechzellen gelangen muß.

Leichter als qualitative kann die Nase quantitative Geruchsdifferenzen wahrnehmen. Man nimmt allgemein an, daß Weiber einen schärferen Geruchssinn als Männer haben, einerseits, weil erstere von Riechstoffen häufiger Gebrauch machen, anderseits, weil die Geruchsschärfe der Männer durch Rauchen ungünstig beeinflußt wird. Es ist nun zwar möglich, daß Frauen einen feinen Geruchssinn haben; schärfer aber ist der der Männer, wie aus Versuchen von Michols und Browne hervorgeht. Die Forscher experimentierten mit Nelkenöl, Citronenöl, Knoblaucheſſenz und Blausäure. Es sollten Flaschen mit Verdünnungen obiger Substanzen nach der Stärke des Geruches von Männern und Frauen geordnet werden. Erstere lösten die Aufgabe leichter und schneller als letztere. Drei Männer (= 7 Proz.) konnten Blausäure noch in einer Ver-

dünnung von 1 : 2000000 erkennen, fast alle noch in einer wässerigen Lösung von 1 : 100000. Dagegen konnte keine Frau denselben Stoff in einer Verdünnung von 1 : 20000 mehr wahrnehmen. Auch bei der Untersuchung von Citronenöl usw. wurden ähnliche Werte erhalten. Im allgemeinen erwiesen sich Männer als doppelt so empfindlich wie Frauen.

Die Messung der Schärfe des Geruchssinnes nennt man Olfactometrie. Man will die „Reizschwelle" bestimmen, d. h. die bei einer bestimmten Verdünnung des Riechgases noch gerade wahrnehmbare Empfindung. Eine Anzahl gebräuchlicher Methoden, die diesen Zweck erreichen, haben wir bereits kennen gelernt. Indirekte Verfahren sind genauer als direkte, führen aber nicht zu absoluten, sondern nur zu relativen, unter sich vergleichbaren Zahlen. E. Aronsohn ließ die Riechstoffchlornatriumlösung in die Nase einfließen und glaubte, daß der gelöste Stoff den Reiz auf die Riechnerven auslöst. Nach Zwaardemaker bleibt stets ein Luftbläschen, welches die Verflüchtigung des Aromaticums ermöglicht, in der „Riechspalte" zurück, so daß die gefundenen Werte also zu klein sind. Immerhin hat die Versuchsanordnung den Vorteil, die Atmung auszuschalten. Zwaardemakers „Olfactometer" besteht aus einem den Riechstoff enthaltenden Zylinder und einem Riechrohr, dessen Länge willkürlich reguliert werden kann. Die Empfindung ist stärker oder schwächer, je nach der Eigenart des Riechstoffes und der Länge des Rohres. Die olfactometrischen Zylinder sind aus porösem gebrannten Kaolin gefertigt, die in die Riechstofflösung getaucht werden, oder aus dem Riechstoff selbst, dem durch ein geeignetes Bindemittel Zylinderform gegeben wird. Charles Henry wendet Papierzylinder an, die den Riechstoff durch Diffusion aufgenommen haben. Der kleinste Wert der Zylinderlänge entspricht der größten Riechschärfe. Der Apparat gibt bei einer Person übereinstimmende Zahlen, bei anderen Personen verschiedene. Die Einheit, mit der die Geruchsschärfe gemessen wird, ist die „Olfactie". Sie entspricht der geringsten wahrnehmbaren Norm des Riechreizes.

Die normale Riechschärfe kann durch Asymmetrie des Nasenskeletts, durch Einwirkung von Giften und durch nervöse Erscheinungen vermehrt und vermindert werden. Besonders interessant ist, daß Cocain eine starke vorübergehende Anosmie erzeugt, der eine olfactorische Hyperosmie vorangeht. Die Verminderung der Geruchsschärfe erstreckt sich auf qualitativ ganz verschiedene Gerüche. Nervöse Hyperosmien kommen oft bei Hysterischen vor und werden auch bei schwangeren Frauen oft beobachtet. Es gibt ferner angeborenen und — häufiger — in erster Kindheit erlangten Geruchsmangel. Ferner sind Fälle von Anosmie bekannt, die infolge schwerer Krankheiten auftraten. Strychnin bewirkt eine Steigerung der normalen Geruchsschärfe.

Es scheint festzustehen, daß manche Personen gegen gewisse Riechstoffe (Moschus) eine Idiosynkrasie besitzen. Andere vermögen bestimmte Riechstoffe (Vanillin, Reseda) überhaupt nicht wahrzunehmen, trotzdem der Riechapparat völlig normal gebaut ist. Es ist demnach sehr wohl möglich, daß eine der Farbenblindheit analoge Krankheit der Riechorgane existiert. Wieder andere Kranke leiden an Geruchshalluzinationen und glauben z. B. fortwährend Fäkalgeruch zu erkennen, während sie gerade gegen diesen völlige Anosmie besitzen können.

Zehntes Kapitel.

Anwendung der Riechstoffe.

Schlußwort.

Man wird in diesem Buche keine Zusammenstellung von Rezepten erwarten, die die Anwendung der Riechstoffe in der Parfümerie, Seifen-, Likör-, Tabakfabrikation, in der Bäckerei usw. illustrieren könnten. Daß die wissenschaftliche Erforschung der Riechstoffe, wie sie in Deutschland üblich ist, ihre Anwendung in ganz ungeahntem Maße gefördert hat, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Riechstoffe, wie Vanillin und Piperonal, die früher etwa 3000 Mk. pro Kilogramm gekostet haben, sind jetzt für etwa 80 bzw. 35 Mk. zu erhalten. Daß Jonon und künstlicher Moschus nach dem Erlöschen des Patentschutzes einen erheblich gesteigerten Konsum finden werden, steht außer Zweifel. Die Chemie der Riechstoffe steht aber erst im Beginn der Entwickelung. Diese hat augenblicklich, wie schon früher ausgeführt, einen sehr eigenartigen Verlauf genommen, insofern, als viele Fabriken „künstliche ätherische Öle" in den Handel bringen, die die Zusammensetzung der natürlichen, erheblich teureren Öle, auf Grund der wissenschaftlichen Erforschung ihrer Bestandteile, nachahmen. Soweit die Darstellung dieser Öle nicht als Fabrikgeheimnis der Öffentlichkeit vorenthalten wird, ist sie im folgenden angegeben:

Künstliches Jasminblütenöl[1]) „Heiko", von Heine u. Co., Leipzig, enthält 0,03 kg Jasmon, 0,55 kg Benzylacetat, 0,15 kg Linalylacetat, 0,1 kg Linalool, 0,025 kg Indol, 0,005 kg Anthranilsäuremethylester, 0,14 kg Benzylalkohol. Dem natürlichen Öle fast völlig gleich ist ein Gemisch von 0,55 kg Benzylacetat, 0,15 kg Linalylacetat, 0,1 kg Linalool, 0,2 kg Benzylalkohol. Das Indol dient als Fixiermittel und zur Auffrischung des Geruches[2]). Es kann durch Methylketol, Skatol, Propyldimethylindol, Propyläthylindol, Allylmethylindol usw. ersetzt werden[3]).

Künstliches Bergamottöl[4]) enthält 85 Tle. Limonen und 15 Tle. Anthranilsäuremethylester.

Künstliches Neroliöl enthält 32,5 kg künstliches Bergamottöl, 30 Tle. Linalool, 25 Tle. Linalylacetat, 12 Tle. Geraniolformiat, 0,5 Tle. Citral und event. 0,3 Tle. Indol, ferner Phenyläthylalkohol.

Der Anthranilsäuremethylester soll den Geruch anderer Aromatica anhaftender machen. Er ist ein Bestandteil der in den Handel kommenden Riechstoffgemische Irolène, Narceol, Amanthol.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 119890 und D. R.-P. Nr. 135822 vom 23. Juli 1899. — [2]) Ber. 33, 1591. — [3]) Heine u. Co., D. R.-P. Nr. 139869 vom 29. Dez. 1899. — [4]) E. und H. Erdmann, D. R.-P. Nr. 122290 vom 29. Mai 1898.

Künstliches Mandarinenöl[1]) enthält 800 Tle. Limonen, 250 Tle. Dipenten, 1 Tl. Decylaldehyd, 2 Tle. Nonylaldehyd, 4 Tle. Linalool, 3 Tle. Terpineol, 40 Tle. Methylanthranilsäuremethylester. Das Öl ist im Geruch kaum von dem natürlichen zu unterscheiden und hat auch fast dieselben physikalischen Konstanten.

Künstliches Rosenöl[2]) enthält 80 Tle. Geraniol, 10 Tle. Citronellol, 1 Tl. Phenyläthylalkohol, 2 Tle. Linalool, 0,25 Tle. Citral, 0,5 Tle. Octylaldehyd. Der letztgenannte Aldehyd macht den Geruch der übrigen Bestandteile dem des natürlichen Öles ähnlicher.

Künstliches Citronenöl[3]) besteht aus Limonen, Phellandren, Citral, Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Linalool, Linalylacetat, n-Octyl- und n-Nonylaldehyd.

Künstliches Ceylonzimtöl[4]) besteht aus Zimtaldehyd, Phellandren, Eugenol, Methylamylketon, Nonyl- und Cuminaldehyd, Caryophyllen, Linalool, Isobutyllinalool, Cymol, Benz- und Phenylpropylaldehyd, Pinen, Furfurol, Eugenolmethyläther. Die ersten sechs Bestandteile sind für die Bildung des Geruchs besonders wichtig.

Synthetischer Blumengeruch[5]). Camphenylenaceton, $C_9H_{15}CH{=}CHCOCH_3$, wird Veilchen-, Flieder-, Teerosenextrakt im Verhältnis 1 : 500 bis 1000 hinzugefügt.

Künstliches Cassiablütenöl[6]). Gemisch von Salicylsäuremethylester, Benzylalkohol, Linalool, Geraniol, Terpineol, Jonon, Iron, Cuminaldehyd, event. auch Decyl- (Octyl-, Nonyl-) aldehyd.

Ich habe eine ganze Anzahl von Riechstoffen einer Besprechung unterzogen, weil sie einer Anwendung wert sind, die sie bislang noch nicht gefunden haben. Die synthetischen Darstellungsmethoden der Riechstoffe sind bei weitem noch nicht genügend ausgebaut, um es zu ermöglichen, jede beliebige Geruchsnuance durch einen einheitlichen Körper zum Ausdruck zu bringen, wie die Chemie der Farbstoffe jede Schattierung durch eine Substanz herstellen kann. Deshalb ist die Parfümerie weit mehr als die Färberei auf Mischungen hingewiesen. Es dürfte möglich sein, durch Einführung bestimmter Gruppen in das Molekül, jede beliebige Geruchsänderung in allmählicher Abstufung durch einheitliche Verbindungen hindurch herbeizuführen, wie man es ja teilweise jetzt schon kann. Das wird eine Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie der Riechstoffe sein. Diese hat ferner die weitere Erforschung des Terpengebietes und die Synthese der Terpenderivate, speziell des Camphers zum Ziel. Im Verein mit den in Fabriken tätigen Chemikern wird es ihr auch gelingen, die noch

---

[1]) Schimmel u. Co., Miltitz, D. R.-P. Nr. 125308 vom 20. Juli 1900. — [2]) Dieselben, D. R.-P. Nr. 126736 vom 19. Juli 1900. — [3]) Heine u. Co., Leipzig, D. R.-P. Nr. 134788 vom 12. Juli 1901. — [4]) Schimmel u. Co., Miltitz, D. R.-P. Nr. 134789 vom 20. März 1902. — [5]) Schering, Berlin, D. R.-P. Nr. 138211 vom 30. März 1902. — [6]) Schimmel u. Ko., Miltitz, D. R.-P. Nr. 139635 vom 17. Juli 1902.

unbekannten Bestandteile der ätherischen Öle, die ja oft nur in sehr geringer Menge in ihnen enthalten sind, ferner die riechenden Prinzipien noch völlig unerforschter Parfüme, z. B. das der Reseda und der Lindenblüten, kennen zu lernen. Die Praxis wird dafür sorgen müssen, den synthetischen Duftstoffen stetig größere Verbreitung zu schaffen. Wie jeder Luxus, so ist auch der mit Riechstoffen in gewissem Sinne empfehlenswert. Die Anwendung der organischen Farbstoffe hat erst ihre jetzige Bedeutung erreicht, als es der Chemie gelungen war, die Materialien künstlich und zwar billig herzustellen. Vielleicht werden unsere Kleidungsstoffe in Zukunft nicht bloß mit Farbstoffen, sondern auch gleichzeitig mit Duftstoffen imprägniert, so daß sich die Tochter einer kommenden Zeit überlegen muß, ob sie zum Balle ihr Jonon- oder ihr Geraniolkleid anlegen soll.

Nachtrag.

Zweites Kapitel.

Patente.

Kl. 23b. Nr. 141298 vom 25. August 1901. Theodor Weber, Berlin. Anwendung terpenhaltiger ätherischer Öle zur Verdeckung des Geruches von Petroleum, Benzin usw.

Kl. 23. Nr. 144002 vom 6. November 1902. A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin SO. Verwendung des Salicylsäurebenzylesters als Fixateur in der Parfümerie.

Kl. 12. Nr. 142416 vom 21. Februar 1902. Franz Fritzsche u. Co., Hamburg-Uhlenhorst. Verfahren zur Gewinnung der im Vetiveröle enthaltenen Alkohole.

Kl. 12. Nr. 141973 vom 11. Januar 1902. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines Cyklogeraniolenaldehyds.

Kl. 12. Nr. 142139 vom 11. Januar 1902. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines Cyklogeraniolenaldehyds.

Kl. 12. Nr. 141699 vom 11. Januar 1902. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Cyklogeraniolencarbonsäure.

Kl. 12. Nr. 143724 vom 6. Juli 1902. P. Coulin, Genf. Verfahren zur Darstellung von Pseudojononhydrat.

Kl. 12. Nr. 147839 vom 22. Oktober 1901. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon durch Kondensation von Citral und Jonon unter Ausschluß von Wasser.

Kl. 12. Nr. 142415 vom 2. Februar 1902. Franz Fritzsche u. Co., Hamburg-Uhlenhorst. Verfahren zur Gewinnung eines ketonartigen Produktes aus Vetiveröl.

Kl. 23. Nr. 142859 vom 24. September 1901. Schimmel u. Co., Miltitz-Leipzig. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Ylang-Ylangöl.

Drittes Kapitel.

Fabriken, welche sich mit der Herstellung von Riechstoffen befassen:

Chemische Fabrik, A.-G., Schlieren bei Zürich.

Chemische Werke Schuster und Wilhelmy, A.-G., Görlitz (Terpineol, Yara-Yara, Nerolin).

Fabriques de Produits de Chimie organique, de Laire, Paris.

Société parisienne de Produits chimiques à Montereau France (Terpineol).

Dr. Theodor Schuchardt, Chemische Fabrik, Görlitz (Cocosäther, künstlichen Moschus).

Viertes Kapitel.

Pflanzenphysiologie.

Die Schwankungen der atmosphärischen Verhältnisse (Feuchtigkeit, Temperatur, Barometerstand, Bewölkung) auf die Zusammensetzung des Neroliöles wurden von P. Jeancard und C. Satie[1]) untersucht. Ob ihre Ergebnisse allgemeine Gültigkeit besitzen, muß durch weitere Forschungen festgestellt werden.

Tabellarische Übersicht der ätherischen Öle, ihrer physikalischen Konstanten und ihrer chemischen Bestandteile.

Akazienblütenöl, Acacia Cavenia Hook. et Arn. (sogenannte Cassia Romaine): Eugenol, Benzylalkohol, Geraniol, Anisaldehyd, Eugenolmethyläther, Linalool? Decylaldehyd? Veilchenketon (Jonon?).

Akazienblütenöl, Acacia Farnesiana: Benzaldehyd, Salicylsäure, Salicylsäuremethylester, Benzylalkohol, Decylaldehyd, Veilchenketon.

Cinnamomum pedatinervium-Öl (Rinde): Ausbeute 0,92 Proz.; $n_D^{15} = 1{,}4963$; $[\alpha]_D^{15} = -4{,}96^0$; Terpen, Eugenol, Eugenolmethyläther? Linalool, Safrol.

Cistus monspeliensis-Öl (Cistacee): Ausbeute 0,015 Proz.; $d_{15} = 0{,}9786$; $\alpha_D = +\ 1^0\,40'$; Paraffin.

Cistus salviifolius-Öl (Cistacee): Ausbeute 0,024 Proz.; $d_{15} = 0{,}9736$; $\alpha_D = +\ 17^0\,20'$; Paraffin.

Grindeliaöl, Grindelia robusta: Ausbeute 0,28 Proz.; $d_{15} = 0{,}9582$; $\alpha_D = -\ 0{,}08^0$.

Helichrysum angustifolium Sweet. (Komposite): Ausbeute 0,07 Proz.; $d_{15} = 0{,}9182$; $\alpha_D = +\ 0^0\,40'$; Paraffin.

Hopfenöl: $d_{15} = 0{,}8639$ bis $0{,}8676$; $[\alpha]_D^{20} = 0{,}20^0$ bis $0{,}30^0$; Myrcen, Humulen, Linalool, Jsononylsäurelinalylester, Diterpen, Geranioleſter?

Inula viscosa Desf. (Komposite): Ausbeute 0,062 Proz.; $d_{25} = 1{,}006$; dunkelbraunes Öl, Paraffin.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**, 992.

Kamillenöl, römisch: n-Butylalkohol, Metakrylsäure.

Kämpferiaöl: Zimtsäureäthylester, Pentadekan $C_{15}H_{32}$.

Kobuschiöl, Magnolia Kobus D. C. (Blätter und Zweige): Ausbeute 0,45 Proz.; $d_{15} = 0{,}9642$; $\alpha_D = -1^0\,6'$; Safrol, Citral.

Lavendelöl: $d_{15} = 0{,}8902$; $\alpha_D = -7^0\,6'$; Valeraldehyd? Amylalkohol, Pinen, Cineol, Keton $C_3H_{16}O$ (Äthylamylketon?), d-Borneol, Geraniol, Geraniolacetat und -capronat, Cumarin.

Orangeblütenöl (Neroliöl): Phenyläthylketon, Jasmon?

Sadebaumöl: Furfurol, Methylalkohol.

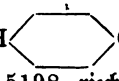
Yomugiöl, Artemisia vulgaris L. (japanischer Beifuß): $d_{15} = 0{,}9101$; $\alpha_D = -13^0\,16'$; Cineol, Thujon? hellgrün.

Fünftes Kapitel.

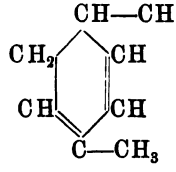
Darstellung der Riechstoffe.

Ernst Erdmann[1]) beschreibt ein einfaches Verfahren, um mittels der Wasserstrahlpumpe ein Vakuum von 0,5 bis 0,1 mm B. zu erzeugen. Man verdrängt die Luft in dem evakuierten Apparate durch reine Kohlensäure und setzt dann einen kleinen Teil desselben der Einwirkung von flüssiger Luft aus. Das Erstarren der Kohlensäure bewirkt in etwa einer Minute ein Sinken des Druckes auf 0,5 mm B.

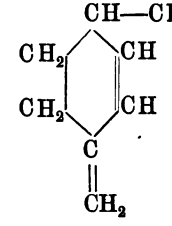
Kohlenwasserstoffe.

p-Isopropylvinylbenzol, $(CH_3)_2CH$  $CH=CH_2$; Siedepunkt $10 = 76^0$; $d_4^{15} = 0{,}8799$; $n_D^{15} = 1{,}5198$; riecht citronenartig.

n-Phellandren[2]), $C_{10}H_{16}$:



ψ-Phellandren[2]), $C_{10}H_{16}$:



Das Phellandren des Eukalyptusöles ist ein Gemisch der beiden Isomeren.

---

[1]) Ber. 36, 3456. — [2]) F. W. Semmler, Ber. 36, 1749.

Alkohole.

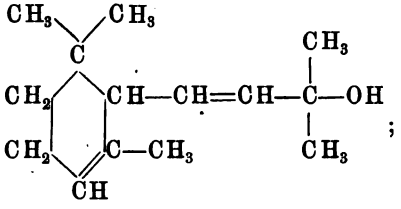
Nerol[1]), $C_{10}H_{18}O$: $d_{15} = 0{,}8813$; Siedepunkt $755 = 226^0$ bis 227^0; Siedepunkt $25 = 125^0$. Schmelzpunkt des Neryldiphenylurethans $= 52^0$ bis 53^0.

Vetirol [Vetiverol][2]), $C_9H_{14}O$: Siedepunkt $10 = 150^0$ bis 155^0; $d_{15} = 0{,}980$.

Vetirol [Vetiverol][2]), $C_{11}H_{18}O$: Siedepunkt $10 = 174^0$ bis 176^0; $d_{15} = 1{,}02$.

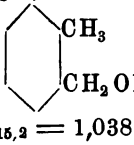
Zur Darstellung der Vetirole wird das von Ketonen befreite Vetiveröl durch alkoholische Kalilauge verseift und dann dem Phtalsäureanhydridverfahren[3]) unterworfen. Trennung der beiden Alkohole durch Fraktionieren.

Cyklo-Citralidentrimethylcarbinol[4]), $C_{14}H_{24}O$:



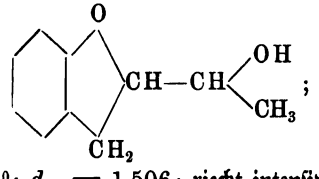
Siedepunkt $16 = 132^0$; $d_{15} = 0{,}9003$; riecht nach Veilchen.

Darstellung: 1. Cyklocitralidenessigäther wird mit Magnesiumjodmethyl behandelt. 2. Aus β-Jonon mit Magnesiumjodmethyl. 3. Das Reaktionsprodukt von Citralidenessigäther und Magnesiumjodmethyl wird isomerisiert.

o-Tolylalkohol:  ; Schmelzpunkt $= 33^0$; Siedepunkt $752 = 219^0$ bis 220^0; $d_{15,2} = 1{,}0389$; Geruch ziemlich angenehm aromatisch.

Der Alkohol entsteht durch Einwirkung von Trioxymethylen auf Benzylmagnesiumchlorid. Er wurde von seinem Entdecker[5]) fälschlich für Phenyläthylalkohol gehalten.

Methylcumaranylcarbinol[6]), $C_{10}H_{12}O_2$:



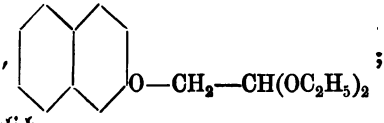
Siedepunkt $15 = 142^0$; $d_{18} = 1{,}506$; riecht intensiv nach Pfefferminz.

Darstellung durch Reduktion von Acetocumaron.

---

[1]) H. v. Soden und W. Treff, Chem.-Ztg. 1903, S. 897. — [2]) D. R.-P. Nr. 142416 vom 21. Febr. 1902. — [3]) Siehe S. 77. — [4]) Verley, Franz. Pat. Nr. 326774 vom 27. Nov. 1902; Chem.-Ztg. 1903, S. 837. — [5]) V. Grignard, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29, 953; M. Tiffeneau und R. Delange, Compt. rend. 137, 573. — [6]) R. Stoermer und M. Schäffer, Ber. 36, 2863.

Acetale.

β-Naphtoxyacetal[1]), $C_{16}H_{20}O_3$,  ;

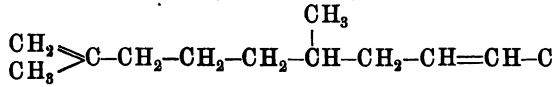
Siedepunkt 60 = 240°; riecht eigentümlich.

Ester.

Essigsäureisoheptylester, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$: Siedepunkt 743 = 183° bis 185°; $d_0 = 0{,}8861$; $n_D = 1{,}41739$; riecht fruchtartig.

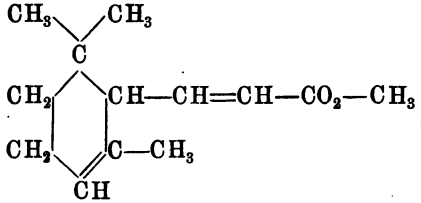
Citralideneessigsäuremethylester[2]), $C_{13}H_{20}O_2$, $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-CO_2-CH_3$: Siedepunkt 16 = 153°; riecht angenehm.

Citronellideneessigsäuremethylester[3]), $C_{13}H_{22}O_2$,



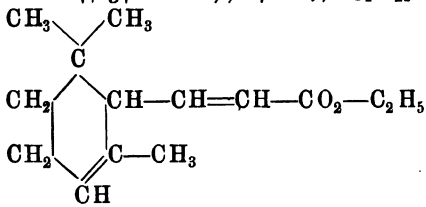
Siedepunkt 14 = 135° bis 137°; riecht angenehm.

Cyklocitralideneessigsäuremethylester[2]), $C_{13}H_{20}O_2$,



Siedepunkt 17 = 138°; riecht angenehm nach Reseda.

Cyklocitralideneessigsäureäthylester[2]), $C_{14}H_{22}O_2$,



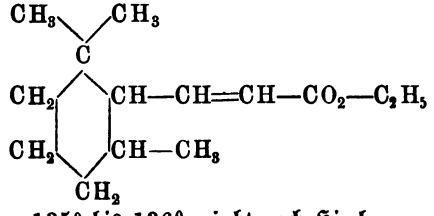
Siedepunkt 17 = 141°; riecht nach Veilchen.

Die Cyklocitralideneessigsäure entsteht durch Isomerisierung der Citralideneessigsäure, wenn man diese mit der zehnfachen Menge sirupöser Phosphorsäure

[1]) R. Stoermer und Gieseke, Ber. 30, 1701. — [2]) Verley, Franz. Pat. Nr. 326774 vom 27. Nov. 1902; Chem.-Ztg. 1903, S. 837. — [3]) Hans Rupe und Walter Lotz, Ber. 36, 2799.

unter Zusatz von 8 Proz. konzentrierter Schwefelsäure einige Stunden digeriert oder durch Verseifung von Cyklocitralidenacetonitril. Die cyklischen Ester können auch durch Umlagerung der kettenförmig konstituierten Verbindungen gewonnen werden.

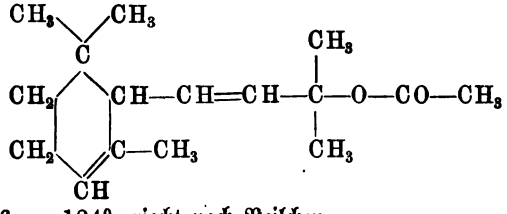
Cyklocitronellideneſſigſäureäthyleſter[1]), $C_{14}H_{24}O_2$,



Siedepunkt 17 = 135° bis 136°; riecht nach Himbeeren.

Cyklocitralideneſſigſäure wird mittels Natriumamalgams reduziert usw.

Cyklocitralidentrimethylcarbinolacetat[1]), $C_{16}H_{26}O_2$,

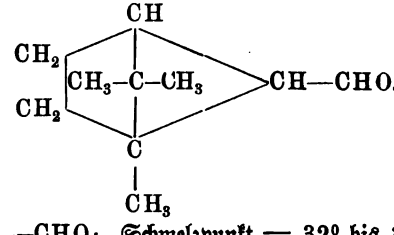


Siedepunkt 16 = 124°; riecht nach Veilchen.

Die bei dem entsprechenden Alkohol erwähnten Magneſiumjodmethylate werden durch Eſſigſäureanhydrid oder Acetylchlorid zerſetzt. Auch der Butterſäure- und Valerianſäureeſter beſitzen Veilchengeruch.

Aldehyde.

Camphenylanaldehyd[2]):

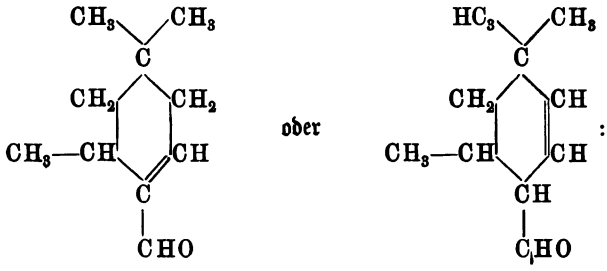


Pinenylanaldehyd[3]), C_9H_{15}–CHO: Schmelzpunkt = 32° bis 33°; Siedepunkt 755 = 205° bis 207°; riecht charakteriſtiſch; wird durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Pinen erhalten. Das Semicarbazon ſchmilzt bei 191°.

Cyklogeraniolenaldehyd[4]), $C_{10}H_{16}O$,

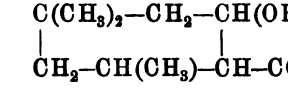
---

[1]) Berley, Franz. Pat. Nr. 326774 vom 27. Nov. 1901; Chem.-Ztg. 1903, S. 837. — [2]) J. Bredt und W. Jagelki, Ann. 310, 112. — [3]) G. G. Henderſon, T. Gray und E. Smith, Proc. Chem. Soc. 19, 195. — [4]) D. R.-P. Nr. 141973 vom 11. Jan. 1902.



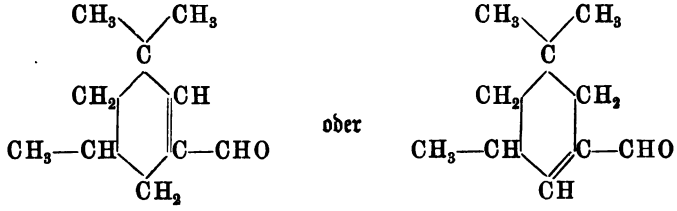
Siedepunkt 17 = 101° bis 102°; riecht angenehm.

Darstellung: Das Calciumsalz der Cyklogeraniolanoxycarbonsäure,



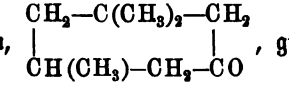
wird mit Calciumformiat zusammen trocken im luftverdünnten Raume destilliert.

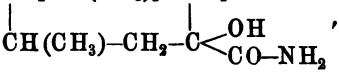
Cyklogeraniolenaldehyd[1]), $C_{10}H_{16}O$,



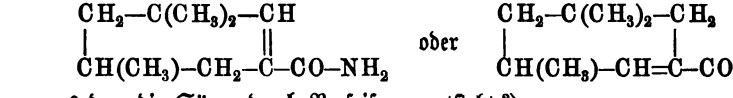
Siedepunkt 10 = 87° bis 88°; riecht stechend.

Cyklogeraniolencarbonsäure wird mit der äquivalenten Menge Calciumformiat trocken destilliert.

Dihydroisophoron,  , gibt auf üblichem Wege ein Cyanhydrin, dessen Acetylester durch Mineralsäuren in ein Gemisch zweier stereoisomerer Dihydroisophoryloxycarbonsäureamide,



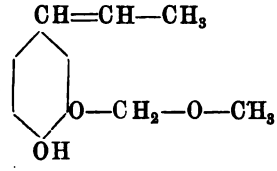
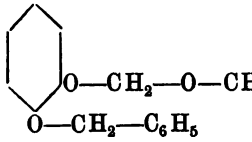
übergeführt wird. Unterwirft man die Amide bei Gegenwart kleiner Mengen Mineralsäure oder Kaliumbisulfat der Vakuumdestillation, so liefern sie unter Abspaltung von Wasser Cyklogeraniolencarbonsäureamid,



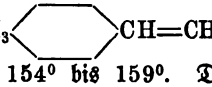
aus dem die Säure durch Verseifung entsteht[2]).

---

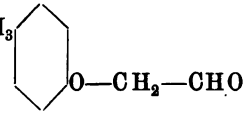
[1]) D. R.-P. Nr. 142 139 vom 11. Jan. 1902. — [2]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 141 699 vom 11. Jan. 1902.

Vanillin: Methoxyisoeugenol,  , wird benzyliert. Durch Oxydation erhält man alsdann Benzylmethoxyvanillin,  , aus diesem Benzylprotokatechualdehyd, aus diesem Benzylvanillin und schließlich Vanillin[1]).

Protokatechualdehyd[1]): Man oxydiert Methoxyisoeugenol durch Ozon zu Methoxyvanillin und erhitzt letzteres mit angesäuertem Wasser.

p-Methylzimtaldehyd[2]),  : Schmelzpunkt = 41,5°; Siedepunkt 25 = 154° bis 159°. Der sehr angenehme und intensive Geruch erinnert an den des Zimtaldehyds.

Man kondensiert p-Tolylaldehyd mit Acetaldehyd. Schmelzpunkt des Semicarbazons 210°, des Phenylhydrazons 145°, des Oxims 135° bis 136°.

p-Kresoxyacetaldehyd[3]),  : Siedepunkt 27 = 126°; riecht süßlich aromatisch.

Ketone.

ψ-Jononhydrat[4]), $C_{13}H_{22}O_2$: Siedepunkt 9 = 176° bis 178°; d_{15} = 0,960; fast geruchlos. Schmelzpunkt des Semicarbazons 144°.

Man läßt konzentrierte Säuren, besonders Schwefelsäure oder Phosphorsäure bei niedriger Temperatur und in geringerer Menge, als zur Herstellung von Jonon notwendig ist, sehr langsam zu ψ-Jonon zutropfen. Ausgangsmaterial für Riechstoffe.

Citronellidenaceton[5]): Siedepunkt 14 = 142° bis 144,5°.

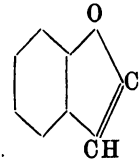
Ein Gemisch von 20 Tln. Citronellal und 30 Tln. Aceton wird mit 150 ccm 1prozentiger Natronlauge 12 bis 15 Stunden lang unter Kühlung geschüttelt.

---

[1]) Verley, Franz. Pat. Nr. 326775 vom 27. Nov. 1902; Chem.-Ztg. 1903, S. 816. — [2]) M. Scholtz und A. Wiedemann, Ber. 36, 850. — [3]) Hesse, Ber. 30, 1440. — [4]) Pierre Coulin, Genf, D. R.-P. Nr. 143724 vom 6. Juni 1902. — [5]) Hans Rupe und Walther Lotz, Ber. 36, 2801.

Vetiron [Vetiveron][1]), $C_{13}H_{22}O$: Siedepunkt 10 = 149° bis 154°; d_{15} = etwa 0,990; wohlriechend.

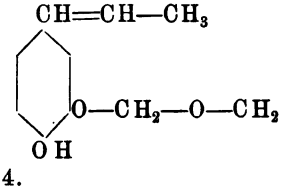
Das Ausgangsmaterial bildet das Öl der Iwarankusawurzel (z. B. von Andropogon muricatus Retz). Man stellt Oxime oder Semicarbazone dar, die von Nichtketonen durch Destillation mit Dampf befreit und dann gespalten werden. Das Keton ist wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Substanzen.

1-Acetylcumaron[2]), $C_{10}H_8O_2$,  : Schmelz-

punkt = 75° bis 76°; riecht angenehm.

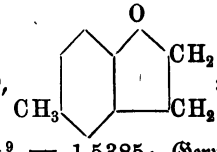
Man dampft ein Gemisch von 50 Tln. Salicylaldehyd und einer Lösung von 9,4 Tln. Natrium in Eitelalkohol zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand mit 40 Tln. Chloraceton bei Gegenwart von Benzol zwei Stunden lang auf dem Wasserbade. Das Keton wird mit Dampf abgeblasen. Ausbeute 60 Proz. der Theorie.

Phenole und Phenoläther.

Methoxyisoeugenol[3]),  : Siedepunkt 15 =

162° bis 165°; d_{15} = 1,1224.

Eine Mischung von 100 Tln. Isosafrol, 100 Tln. Methylalkohol und 60 Tln. Kalihydrat wird 10 Stunden im Autoklaven auf 160° erhitzt. Das unveränderte Safrol wird mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand mit einer Mineralsäure neutralisiert und das Reaktionsprodukt in vacuo destilliert. Methoxyisoeugenol dient zur Herstellung von Vanillin und Protokatechualdehyd (siehe oben!).

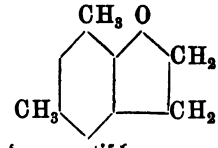
4-Methylcumaran[4]), C_9H_7O,  : Siedepunkt =

210° bis 211°; d_{19} = 1,042; n_D^{19} = 1,5385; Geruch stark anhaftend, pfefferminzähnlich.

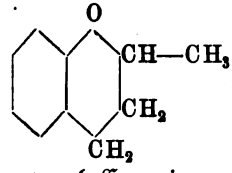
Bromäthyl-o-brom-p-kreoläther wird in eitelätherischer Lösung längere Zeit mit Natrium behandelt. Ausbeute 14 Proz.

---

[1]) Franz Fritzsche u. Co., Hamburg-Uhlenhorst, D. R.-P. Nr. 142415 vom 2. Februar 1902. — [2]) R. Stoermer und M. Schäffer, Ber. 36, 2865. — [3]) Berley, Franz. Pat. Nr. 326775 vom 27. November 1902; Chem.-Ztg. 1903, S. 816. — [4]) R. Stoermer und Fr. Göhl, Ber. 36, 2877.

4,6-Dimethylcumaran[1]), $C_{10}H_9O$,  : d_{19} = 1,029; n_D^{19} = 1,5340; Geruch durchdringend aromatisch.

Aus Bromäthyl-o-bromxylenoläther analog der vorangehenden Verbindung. Ausbeute 22 Proz.

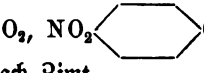
Dihydromethylcumaran[2]), $C_{10}H_{12}O$,  : Siedepunkt = 223°; riecht pfefferminzartig und entfernt nach Cumarin.

Die alkoholische Lösung von o-Oxyphenylbutanol,

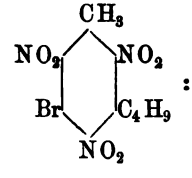
$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_3\end{matrix}$$

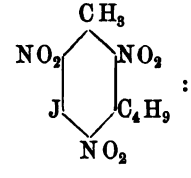
wird nach Zusatz von etwas Chlorzink mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Die Kondensation erfordert längere Zeit.

Nitroverbindungen.

p-Nitrophenylacetylen[3]), $C_8H_5NO_2$,  : Schmelzpunkt = 149°, 152°; riecht intensiv nach Zimt.

Entsteht durch Kochen von p-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser.

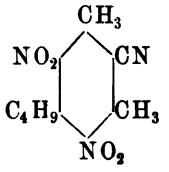
5-Brom-2,4,6-trinitrobutyltoluol[4]),  : Schmelzpunkt = 129°; riecht nach Moschus.

5-Jod-2,4-6-trinitrobutyltoluol[4]),  : Schmelzpunkt = 152°; riecht nach Moschus.

Man nitriert Brom- (Jod-) ψ-butyltoluol.

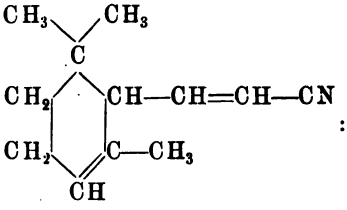
---

[1]) R. Stoermer und Fr. Göhl, Ber. 36, 2877. — [2]) R. Stoermer und M. Schäffer, Ber. 36, 2872. — [3]) Drewsen, Ann. 212, 158; C. Müller, Ann. 212, 133. — [4]) D. R.-P. Nr. 86447.

Cyanidmoschus,  : Siehe S. 172.

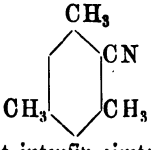
Nitrile.

Cyklocitralidenacetonitril[1]), $C_{12}H_{17}N$,

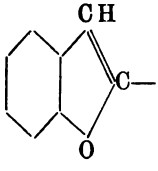


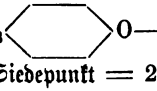
:

Siedepunkt 15 = 136° bis 140°; Geruch erinnert etwas an Veilchen.

Trimethylbenzonitril[2]), $C_{10}H_{11}N$,  : Schmelzpunkt = 55°; Siedepunkt = 225° bis 230°; riecht intensiv zimtartig.

Cyanidmoschus[3]) siehe S. 172.

o-Cumarilsäurenitril[4]), C_9H_5NO,  : Schmelzpunkt = 36°; riecht stark nach Zimt.

γ-p-Kresoxybutyronitril[5]), $C_{11}H_{13}NO$, CH_3  $O-CH_2-CH_2-CH_2-CN$: Schmelzpunkt = 17° bis 18°; Siedepunkt = 296° bis 298°; riecht nach bitteren Mandeln.

Neuntes Kapitel.

Analyse der Riechstoffe.

Zimtaldehyd[6]) läßt sich als Semioxamazid bestimmen. Man schüttelt eine Mischung von 0,15 bis 0,2 g Zimtöl und 85 ccm Wasser mit einer Auf-

[1]) Verley, Franz. Pat. Nr. 326774 vom 27. Nov. 1902; Chem.-Ztg. 1903, S. 837. — [2]) Fritz Baum, Ber. 28, 3210; Küster und Stallberg, Ann. 278, 213. — [3]) Baur, Ber. 33, 2567. — [4]) Stoermer und Calow, Ber. 34, 773. — [5]) Schlinck, Ber. 32, 949. — [6]) J. Hanuš, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 6, 817, 1903; Chem.-Ztg., Reg. 1903, S. 283.

lösung von 0,25 bis 0,35 g Semioxamazid in 15 ccm heißen Wassers öfters durch, filtriert den Niederschlag nach 24 Stunden und trocknet ihn 4 bis 5 Stunden bei 105°.

Vanillin[1]) wird durch rauchende Salpetersäure in Pikrinsäuremethyläther übergeführt, der kalorimetrisch mit Testproben verglichen wird.

Die Genauigkeit der Thomsschen Methode der Eugenolbestimmung[2]) wird erhöht, wenn das Nelkenöl vor der Analyse verseift wird. Freies Eugenol wird nach dem Verfahren von Berley-Bölsing bis auf 1 Proz. genau gefunden. Die Analyse nach Umney ist einfach und führt am schnellsten zum Ziele.

Zehntes Kapitel.

Anwendung der Riechstoffe.

Künstliches Ylang-Ylangöl[3]): 250 Tle. Linalool, 130 Tle. Geraniol, 50 Tle. Cadinen, 2 Tle. Eugenol, 10 Tle. p-Kresolmethyläther, 60 Tle. Benzoesäuremethyläther, 150 Tle. Benzylalkohol, 100 Tle. Benzylacetat, 67 Tle. Benzoesäurebenzylester, 20 Tle. Isoeugenol, 1 Tl. Kreosol, 40 Tle. Isoeugenolmethyläther, 100 Tle. Eugenolmethyläther, 20 Tle. Salicylsäuremethyläther, 0,5 Tle. Anthranilsäuremethyläther.

---

[1]) A. Moulin, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29, 278. — [2]) E. C. Spurge, Pharm. Journ. [4] 16, 701; Thoms, Chem.-Ztg. 1903, S. 955. — [3]) Schimmel u. Co., Miltitz-Leipzig, D. R.-P. Nr. 142859 vom 24. Sept. 1901.

Sachregister.

A.

Absorption 59.
Acetale 86, 203.
Acetferulasäure 8.
Acet-α-homovanillinsäure 8.
Acetophenon 139, 146.
Acetoxyisobutyrylcymol 139, 146.
1-Acetylcumaron 207.
Acetylencarbonsäureester 5, 97.
Acetyljonon 13, 138, 151.
Acetylphenyläthylalkohol 97.
Achilleaöl 38.
Adipinketon 132, 145.
Äther 5, 88.
Ätherische Öle 38, 200.
— —, künstliche 20.
Äthinylanisole 154.
Äthoxyisoeugenol 14, 167.
Äthylamylketone 131, 146.
p-Äthylbenzaldehyd 104, 123.
Äthylbrenzcatechin 13.
n-Äthylbutylketon 130, 146.
Äthyl-ψ-butylpinakolin 131.
Äthylbutyrat 95.
Äthyl-i-hexylketon 131, 146.
Äthylidenphenylglykol 86, 87.
Äthylcumarin 99.
Äthylcumarone 157, 169, 170.
Äthylcampher 137.
Äthylphenoxylacetaldehydhydrat 106.
p-Äthylphenylacetaldehyd 104, 116.
p-Äthylphenylacetylen 70.
p-Äthylphenylchloracetylen 70.
Ajowanöl 38.
Alantol 136, 143.
Alantöl 38.
Aldehydacetate 7.
Aldehyde 6, 101, 204.
—, Analyse 189.
—, Isolierung 113.
Aldehyde, Nachweis 109.
—, Synthese 115.
Aldehydmoschus 174.
Aldoxime 7.
Alkohole 4, 70.
—, Analyse 189.
—, Reindarstellung 177.
—, Synthesen 80.
Alkylierungsmethoden 64.
α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren 111.
Alpenveilfußöl 38.
Alpinia malaccensis-Öl 38.
Ambrosiaöl 38.
Ameisensäureester 6, 89.
Ammoniakgummiöl 38.
Amylacetat 95.
Amylbrenzcatechin 13.
Amylenjonone 138.
Andropogonöl 38.
Anethol 117, 153, 163, 166.
Angelikaöl 38.
Angelikasäureester 90.
Angelikasamenöl 38.
Angelikawurzelöl 38.
Angosturarindenöl 38.
Anisaldehyd 107, 117, 123, 124.
Anisöl 38.
Anisrindenöl 38.
Anthranilsäuremethylester 5, 6, 15, 94, 95, 97, 175.
Apiol 162, 163.
Arkadisches Fruchtzapfenöl 38.
Arnikablüthenöl 38.
Arnikawurzelöl 38.
Artemisiaöl 38.
Asa foetida-Öl 38.
Asaron 161, 164.
Asarumöl 38.
Ausfrieren 61.
Azimidmoschus 174.
p-Azimidobenzoësäuremethylester 94.

B.

Bärlauchöl 38.
Bärwurzöl 38.
Baldrianöl 38.
Balsamtannenöl 40.
Basilicumöl 40.

Basische Riechstoffe, Analyse 192.
Bayöl 40.
Beifußöl 40.
Bergamottöl 40.
—, künstlich 197.
Benzaldehyd 7, 102, 115, 116, 119, 122, 123.
Benzoëlorbeeröl 54.
Benzoësäureester 93, 95, 163.
Benzolsulfoprotocatechualdehyd 127.
Benzylacetat 97.
Benzylalkohol 76, 86.
Benzylalkoholchloracetat 96.
Benzylester 93.
Benzylformiat 97.
Betelöl 40.
Betelphenol 163.
Bittermandelöl 40.
Blumengerüche, künstliche 15, 196.
Bohnenkrautöl 54.
Boldoöl 40.
Borneol 5, 72, 80, 85.
l-Borneolester 92.
Bornylformiat 97.
Brenzcatechinhomoäthyläther 13.
Brenzcatechinhomologe 13.
p-Bromphenylhydrazone 110, 141.
5-Brom-2, 4, 6-trinitrobutyltoluol 208.
p-Bromvinylanisol 154.
Brunnenkressenöl 40.
Buccuöl 40.
Bücher und Aufsätze 2.
p-Butenylanisol 153, 167.
p-i-Butenylanisol 153.
Buttersäureester 90, 97.
Butylbrenzcatechin 13.
n-Butylhexahydrophtalid 98, 100.
4-ψ-Butylcumaron 158.
Butylphtalid 100.
ψ-Butylsalicylaldehyd 107, 121.
ψ-Butyltoluol 173.
ψ-Butylxylol 173.
ψ-Butylxylolsulfosäure 14.

C.

Cadinen 69.
Canangaöl 56.
Camphen 68.
Camphenon 134.
Camphenylanaldehyd 116, 204.
Camphenylenaceton 148.
Camphenylidenaceton 16, 139.
Camphenylon 134, 153.
Campher 5, 11, 116, 135, 142, 145, 152.
Campheraldehyd 10.
Campheröl 40.
Campheroxim 140.
Campherphoron 133, 145.
Camphylcarbinol 75, 85.
n-Caprinsäureäthylester 90.
n-Capronsäureäthylester 90.
Caproylessigsäureester 90.
Caprylformiat 97.
n-Caprylsäureäthylester 90.
Cardamomenöl 40.
Caron 135.
Carvacrol 14, 154, 163, 164, 170.
Carvacroläthyläther 154.
Carvenon 135, 150.
Carvon 135, 142, 143, 150.
Carvotanaceton 136, 150.
Carvoxim 140.
Caryophyllen 69.
Casca pretiosa-Öl 40.
Cascarillöl 40.
Cassiablütenöl, künstlich 16, 197.
Cassiaöl 40.
Cedrelaholzöl 40.
Cedröl 40.
Cedernblätteröl 40.
Cedernholzöl 40.
Ceylonzimtöl, künstlich 16, 197.
Champacaöl 42.
Chavibetol 159.
Chavicol 153, 163.
Chavicoläthyläther 153.
Chekenblätteröl 42.
Chioneöl 42.
Chios-Terpentinöl 42.
B_3-Chlor-Py-n-äthyl-2-methylindol 175, 176.
Chlorbenzaldehyde 102, 115.
B_3-Chlor-Py-n, 2-dimethylindol 175, 176.
m-Chlorhydrozimtaldehyd 125.
m-Chlor-p-nitrobenzaldehyd 8.
p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd 8.
Cineol 88.
Cinnamylformiat 97.
Cis-Dimethyl-1, 3-cyklohexanol-5-acetat 92.
Cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5 81.
Cis-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5-acetat 92.
Cis-Methyl-1-cyklohexanol-5-acetat 92.
Ciftusöl 42.
Citral 10, 12, 113, 114.
Citrale 101, 129.
Citralidenacetessigester 11, 151.
Citralidenessigsäuremethylester 203.
Citronellal 10, 102, 113, 114.

Citronellidenaceton 206.
Citronellideneſſigſäuremethyleſter 203.
Citronellöl 42.
Citronellol 4, 71, 80.
Citronellolacetat 96.
Citronellon 12.
Citronellyleſter 91.
Citronenöl 42.
—, künſtlich 16, 197.
Citrusöl 42.
Cocosäther 95.
Comptoniaöl 42.
Copaivabalſamöl 42.
Cubebenöl 42.
Culilavanöl 42.
o-Cumarilſäurenitril 209.
Cumarin 99, 100.
Cumarone 168.
Curomojiöl 48.
p-Cuminaldehyd 104, 114, 115, 119.
Cuminöl 42.
Cunilaöl 42.
Curcumaöl 42.
p-Cyanbenzoëſäuremethyleſter 94.
Cyaneſſigſäurederivate 112.
Cyanidmoſchus 209.
Cyklocitral 11, 12.
Cyklocitrale 102, 129.
Cyklocitralidenaceteſſigeſter 11, 151.
Cyklocitralidenacetonitril 209.
Cyklocitralideneſſigſäureäthyleſter 203.
Cyklocitralideneſſigſäuremethyleſter 203.
Cyklocitralidentrimethylcarbinol 202.
Cyklocitralidentrimethylcarbinolacetat 204.
Cyklocitronellideneſſigſäureäthyleſter 204.
Cyklogeraniol 5, 73, 86.
Cyklogeraniolanoxycarbonſäure 5.
Cyklogeraniolenaldehyd 102, 204, 205.
Cyklogeranioleſter 92, 97.
Cyklohexanolacetat 96.
Cyklohexanon 145.
Cyklohexanone 152.
Cyklolinaloeſaldehyd 102, 129.
Cyklolinalool 76.
Cyklooktanon 132, 145.
Cyklopentanonpinakolin 134, 153.
Cymol 68.
Cymolaldehyd 104.
Cymolriechſtoffe 13.
Cypreſſenöl 42, 56.

D.

Damianaöl 42.
Dampfdeſtillation 61.
Darſtellungsmethoden, ſynthetiſche 63.
Daukusöl 42.
n-Decylaldehyd 101, 125.
Dehydrocamphylcarbinol 75, 84.
Dehydromenthylcarbinol 75, 84.
Desoxymeſityloxyd 137.
Deſtillation 61.
Deſtillationsapparate 58.
Deſtillationswaſſer 59.
Diäthylſulfat 65.
p-Diazoimidoanisol 154, 167.
Diazoimidobrenzcatechinmethylenäther 160, 167.
Dichlorbenzaldehyde 103, 115.
Dihydrocarveol 73, 81.
Dihydrocarvon 135, 152.
Dihydroeucarvon 136, 144.
Dihydroiſophoron 134, 144.
Dihydrojonon 13, 138, 149.
Dihydro-ψ-jonon 132, 148.
Dihydrocamphoketon 133.
Dihydromethylcumaron 208.
Dilemblätteröl 42.
Dilöl 42.
1,4-Dimethyl-2-äthanoyl-1-cyklopenten 134, 151.
Dimethylbenzaldehyde 103, 116, 122, 124.
4,6-Dimethylcumaron 208.
Dimethylcumarone 156, 157, 169.
Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3 72, 83.
Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5 72, 81.
Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2 133, 145.
Dimethyl-1,3-cyklohexanon-5 133, 144.
Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8 71, 83.
Dimethyl-2,6-deken-2-olacetat-8 91.
Dimethyl-2,6-heptadien-4,6 69.
Dimethylheptenol 70, 83.
Dimethylheptylcarbinol 71, 83.
Dimethylhydroreſorcin 112.
Dimethyljonone 138.
3,5-Dimethyl-Δ_3-keto-R-hexen 133, 152.
Dimethyl-2,6-nonatrien-2,6,8 69.
Dimethyl-2,6-oktien-2,5-al-8 10, 102, 125.
Dimethyl-1,6-ol-4-heptadien-1,5 70, 82.
Dimethylreſorcylaldehyd 108, 126.
Dimethylſulfat 64.
Dinitroacetobutyltoluol 172, 174.
Dinitroacetobutylxylol 172, 174.
Dinitroazimidobutyltoluol 172, 174.
Dinitroazimidobutylxylol 172, 174.
Dinitrobutylbromxylol 172, 174.
Dinitrobutylchlorxylol 172, 174.
Dinitrobutyljodxylol 172, 174.
Dinitro-ψ-butyltoluol 171.
Dinitrobutyltoluolcyanid 172, 174.

Dinitrobutylxylolcyanid 172.
Dinitrobutyrylxylol 172, 174.
Dinitrodimethylbutylbenzaldehyd 172, 174.
Dinitrovalerylbutylxylol 172, 174.
Dioxybenzaldehyde 8, 125.
Dipenten 68.
Ditetramethylenketon 133.
Doftenöl 42.

E.

Eberwurzöl 42.
Edeltannenöl 42.
Elemiöl 42.
Erigeronöl 42.
Essigsäureester 89.
Essigsäureisoheptylester 203.
Ester 5, 89, 203.
—, Analyse 189.
—, Isolierung 95.
—, Nachweis 95.
—, Synthese 95.
Esterifizierung 65.
Estragol 153.
Estragonöl 42.
Eukalyptol 5.
Eukalyptusöle 44.
Eucarvon 135, 150.
Eugenol 9, 13, 14, 159, 163.
Eugenolbenzyläther 166.
Eugenolmandelätherſäure 166.
Eugenolmethyläther 159, 165, 167.
Eugenolphosphorſäure 166.
Extraktionsmittel 59.

F.

Feldthymianöl 44.
Fenchelöl 44.
Fenchen 59.
Fenchocamphoron 134, 153.
Fencholenalkohol 74, 84.
Fenchon 135, 142.
Fenchonoxim 140.
Fettſäureester der Terpenalkohole 96.
Fichtennadelöl 46.
Formaldehyd 67.
Furfurol 104, 113.

G.

Gagelöl 46.
Galbanumöl 46.
Galgantöl 46.
Gardeniaöl 46.
Geraniol 4, 71, 80, 85.
Geraniolacetat 96.
Geraniolformiat 96.
Geraniumöl 46.
Geranylester 91.
Geruchsſinn 194.
Glucovanillin 8.
Glyoxylſäureester 124.
Goldruthenöl 46.
Guäthol 164, 165.
Guajakholzöl 46.
Guajakol 13, 158, 164, 165.
α-Guajakoxyiſobutterſäureäthylester 94.
α-Guajakoxypropionſäureäthylester 94.
Gundermannöl 46.
Gurjunbalſamöl 46.

H.

Hanföl 46.
Hedychiumöl 46.
Helichryſumöl 46.
Hemlocktannenöl 46.
Heptincarbonſäureester 90.
Heracleumöl 46.
Hexylformiat 97.
Homobrenzkatechinhomomethyläther 13.
Homolinalool 71.
Homologie der Gerüche 183.
Homopiperonal 109.
Homoſalicylaldehyde 107, 121.
m-Homo-o-ſalicylaldehydmethyläther 109.
Homovanillin 109, 126.
Hopfenöl 46.
Hundefenchelöl 46.
Hydratropaaldehyd 104.
Hydrinden 14.
Hydrochinondiäthyläther 161.
Hydrochinondimethyläther 160, 165.
Hydrochinonmethyläthyläther 161.
Hydrochinonmethylpropyläther 161.
Hydroxylgruppe 77.
Hydrozimtaldehyd 106, 125, 128.
Hydrozimtaldehyddimethylacetal 86, 87.

I.

Indigoferaöl 46.
Indol 16, 175, 176.
Indole 15.
Ingweröl 46.
Intenſität der Gerüche 180.
Irisöl 46.
Iron 11, 138, 143.
Iſoapiol 162, 166.
Iſoborneol 73, 85.
Iſoborneolester 92.

Isobutylbenzaldehyd 104, 119.
p-Isobutylbenzylacetat 93, 97.
p-Isobutylbenzylalkohol 76, 86.
Isobutylidenphenylglykol 87.
Isobutyrylessigsäureäthylester 90.
Isocarvon 135, 144.
Isochavibetol 14, 159, 167.
Isoeugenol 9, 13, 14, 159, 166.
Isoeugenolderivate 118.
Isoheptylalkohol 85.
Isoïron 11, 138, 143.
Isomyristizin 161, 166.
Isophoron 11, 152.
Isopöl 46.
Isopropylidenphtalid 98, 100.
p-Isopropylphenoxylacetaldehydhydrat 106.
p-Isopropylphenylacetylen 70.
Isopropylphtalid 98, 100.
p-Isopropylvinylbenzol 201.
Isosafrol 117, 160, 166, 167.
Isothujon 136, 150.
Isovalerian… 90.
Isovalerylidenphenylglykol 87.
Isovanillin 9.
Ivaöl 46.

J (j).

Jaborandiöl 46.
Janthon 12, 150.
ψ-Janthon 48.
Jasminblütenöl, künstlich 16, 196.
Jasminöl 46.
Jasminriechstoffe 5.
Jasmon 15, 136, 143.
5-Jod-2,4,6-trinitrobutyltoluol 208.
Jonon 12, 138, 149, 150, 151.
α-Jonon 12.
β-Jonon 12.
ψ-Jonon 11, 132, 141, 147, 148.
β-Jononcarbonsäure 11.
β-Jononcarbonsäureester 11, 151.
ψ-Jononcarbonsäureester 11.
Jononderivate 12.
Jononhomologe 13.
ψ-Jononhydrat 206.

K.

Kajeputol 40.
Kamillenöl 40.
Kalmuskrautöl 40.
Kalmuswurzelöl 40.
Kämpferiaöl 46.
Kamelgrasöl 46.
Katzenminzöl 46.
Kerbelöl 46.
Keton CH_3—CO—CH = C(CH_3)—CH = CH—CH_3 131.
Ketone 11, 130, 206.
—, Identifizierung 139.
—, Isolierung 142, 143.
—, Nachweis 139.
—, Synthesen 144.
Ketonmoschus 174.
Kiefernnadelöl 46.
Kirschlorbeeröl 46.
Knoblauchöl 46.
Kohlenwasserstoffe 67, 201.
Kompensation der Gerüche 180.
Kondensation 67.
Korianderöl 42.
Kostuswurzelöl 42.
Krauseminzöl 46.
Kreosol 13, 159.
γ-p-Kresoxybutyronitril 209.
p-Kresoxylacetaldehyd 206.
Kresoxylacetaldehydhydrate 104, 105, 130.
α-Kresoxylpropionaldehyde 105.
Kristallisation 62.
Kümmelöl 48.

L.

Ladanumöl 42, 48.
Lärchennadelöl 48.
Laktone 98.
Lantanöl 48.
Latschenkiefernöl 48.
Lavandula dentata-Öl 48.
— Stöchas-Öl 48.
Lavendelöl 48.
Lemongrasöl 48.
Lemonol 71.
Liebstockkrautöl 48.
Liebstocksamenöl 48.
Liebstockwurzelöl 48.
Limettöl 48.
Limonen 68.
Linaloeöl 48.
Linalool 71, 79.
Linalylester 91.
Löffelkrautöl 48.
Lorbeerblätteröl 48.
Lorbeeröl 48.
Lycopusöl 48.

M.

Maceration 59.
Macisöl 48.

Magnesiumorganische Verbindungen 66.
Majoranöl 48.
Mandarinenöl 48.
—, künstlich 197.
Massoyrindenöl 48.
Mastixöl 48.
Maticoöl 48.
Meisterwurzöl 48.
Melaleucaöl 50.
Melilotin 99, 101.
Melissenöl 50.
Menthaöl 50.
Menthen 69.
Menthocitronellal 102, 119.
Menthocitronellol 84.
Menthocitronellylacetat 91.
Menthylcarbinol 85.
Menthylformiat 97.
Menthol 5, 74, 79, 81.
s-Menthol 74, 81.
Mentholester 92, 93.
Menthon 5, 136, 144.
s-Menthon 137, 144.
Menthonylalkohol 71, 84.
Mesityloxyd 13, 131, 149.
Methen-3-terpen-4,8 69.
p-Methoxyacetophenon 139, 146.
m-Methoxybenzaldehyd 8, 107.
p-Methoxybenzdimethylacetal 86.
Methoxycumarone 158.
Methoxyisoeugenol 207.
m-Methoxy-p-nitrobenzaldehyd 8.
p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd 8.
p-Methoxyphenylacetylen 168.
Methoxysalicylaldehyde 9, 107, 108, 121, 126.
1-Methyl-2-äthanoyl-1-cyklohexen 134, 149.
1-Methyl-2-äthanoylcyklopentan 133, 151.
1-Methyl-2-äthanoyl-1-cyklopenten 133, 151.
Methyläthylaceton 130, 151.
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol-3 72, 83.
Methyl-α-äthylpropylketon 130, 151.
Methylamylketone 130, 142, 144, 145.
Methylanthranilsäuremethylester 6, 15, 94, 95, 97, 175.
Methylborneol 75, 83.
Methylbutylketone 130, 144.
Methyl-ψ-butylphtalid 99.
4-Methylcumaran 207.
Methylcumaranylcarbinol 202.
Methylcumarin 99.
Methylcumarone 155, 156, 168, 169.
Methylcycloheptenon 143.
Methyl-1-cyklohexanol 72, 81, 83.
Methylcyklohexanon 152.
Methyl-1-cyllohexanon-5 132, 144.
Methylcyllohexenon 132.
Methyl-1-cyllopentanol 71, 83.
Methylcyllopentanon 132, 145.
Methylenbiseugenol 166.
Methylenbisvanillin 8.
Methylendioxybenzdimethylacetal 86.
Methylendioxyphenylacetylen 160, 168.
Methylenphenylglykol 86, 87.
Methylfenchylalkohol 75, 83.
Methylheptenol 70.
Methylheptenon 10, 114, 125, 131, 149, 151, 152.
Methylheptylencarbinol 70.
Methylheptylketon 131, 142.
3-Methyl-hexen-5-on-2 131.
Methyl-1-hexyl-3-cyllohexanol-5 76, 81.
3-Methyl-5-hexyl-Δ_2-keto-R-hexen 137, 152.
Methylhexylketon 131.
p-Methylhydratropaaldehyd 104, 116.
Methylhydrozimtaldehyde 106.
Methyliisobutylaceton 151.
Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexanol-5 75, 81.
Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexanol-5-acetat 92.
3-Methyl-5-isobutyl-Δ_2-keto-R-hexen 137, 152.
3,6-Methyl-isopropylcumaron 157.
Methyl-1-isopropyl-cyklohexanon-5 144.
Methyl-isopropyliden-cyklohexenol 72.
3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen 136, 152.
Methyljonone 138, 149, 150.
Methyl-ψ-jonon 148.
Methylcampher 137.
3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen 132, 152.
Methylmenthol 76, 83.
Methyl-α-methylbutylketone 130, 151.
Methyl-β-methylhexylketon 131, 151.
Methylnonylketon 131, 142.
Methyl-n-octylketon 145, 151.
Methylpropylbenzylalkohol 76, 86.
Methyl-1-n-propyl-3-cyklohexanol-3 74, 83.
Methylpropylpinakolin 131.
Methylprotocatechualdehydäthyläther 109.
p-Methyltetrahydroacetophenon 134, 144.
Methyltetramethylenketon 132.
Methylvanillin 108, 121, 123, 124.
α-Methylzimtaldehyd 106, 125, 128.
p-Methylzimtaldehyd 206.
Micheliaöl 50.
Möhrenöl 42.
Monardenöl 50.
Moschus 14, 15, 171.

Moschuskörneröl 50.
Moschuswurzelöl 50.
Myrcen 67.
Myristicin 161, 163.
Myrrhenöl 50.
Myrtenöl 50.

N.

β-Naphto-α-furan 158, 170.
β-Naphtoläthyläther 155, 165.
β-Naphtolmethyläther 155, 165.
β-Naphtoxyacetal 203.
Nelkenöl 50.
Nelkenstielöl 50.
Nerol 71, 202.
Nerolacetat 96.
Nerolformiat 96.
Neroliöl 50.
—, künstlich 196.
Nerylester 91.
Niaouliöl 50.
Nigellaöl 50.
Nitrile 209.
Nitro-p-amidobenzaldehyd 8.
o-Nitrobenzaldehyd 116, 117, 120.
p-Nitrobenzdimethylacetal 86.
Nitrobenzol 170, 172.
o-Nitro-m-methoxybenzaldehyd 8.
p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure 8.
p-Nitrophenylhydrazone 141.
m-Nitrostyrol 171.
Nitrotoluole 170, 172.
Nitroverbindungen 14, 170, 208.
n-Nonylaldehyd 101, 125.
Nonylalkohol 70.

O.

Olfactometrie 195.
Olivin 9.
4,2-Octenon 131.
Octincarbonsäureester 91.
n-Octylaldehyd 101, 125.
Opoponaxöl 50.
Orangeblütenöl 50.
Osmophore Gruppen 181.
Osmorrhizaöl 50.
Oxime 110, 139.
Oxyaldehyde 7.
m-Oxybenzaldehyd 8.
p-Oxybenzaldehyd 117.
Oxydationsverfahren 66.
p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd 8.
α-Oxyphenylpropionsäure-β-lacton 10.

P.

Paeonia Montan-Öl 50.
Päonol 160.
Palmarosaöl 50.
Pappelknospenöl 50.
Parakotorindenöl 50.
Paradieskörneröl 50.
Pastinacaöl 50.
Patentliteratur 3, 199.
Patschouliöl 50.
p-i-Pentenylanisol 154, 167.
Perseaöl 50.
Petersilienöl 50.
Petitgrainöl 50.
Peucedanumöl 50.
Pfefferminzöl 52.
Pfefferöl 50.
Pflanzenphysiologie 22, 200.
Pflanzen, welche Riechstoffe produzieren 29.
Phellandren 69, 201.
Phenoläther 13, 153, 207.
Phenoldialkyläther 13.
Phenole 13, 153, 207.
—, Alkylierung 165.
—, Analyse 191.
—, Entalkylierung 165.
—, Isolierung 163.
—, Nachweis 162.
—, Synthesen 164.
—, Trennung 164.
—, Umlagerung 166.
Phenolmonoalkyläther 13.
Phenoxylpropionaldehyd 104.
Phenylacetaldehyd 10, 104, 117, 128.
Phenyläther 155, 170.
Phenyläthylalkohol 76.
Phenylcarbaminsäureester 168.
Phenylglycolsäuren 163.
Phenylhydrazone 110, 141.
1-Phenyl-3-methylpentadien-1,3 70.
1-Phenyl-3-methylpyrazolan 112.
Phenylnitroäthylen 171.
Phenylpropylalkohol 5, 76.
Phoron 131, 149.
Phoronhydroxylamin 4.
Pimentöl 52.
Pimpinellaöl 52.
Pinakolin 145.
Pinen 68.
Pinenylanaldehyd 204.

Pinol 88, 89.
Piperonal 108, 117, 125.
Poleiöl 52.
Pomeranzenöl 52.
Pompelmusöl 42.
Porschöl 52.
ψ-Propenylanisol 154, 167.
Propenyljonone 138.
p-Propylanisol 154, 167.
n-Propylbenzylketon 139, 147.
Propylbrenzkatechin 13.
3,6-i-Propylmethylcumaron 158.
Protokatechualdehyd 9, 123, 125.
Protokatechualdehydäthyläther 10, 108.
Protokatechualdehydkohlensäuremethylester 9.
Protokatechualdehydmethyläther 9.
Pulegol 74, 81.
Pulegon 136, 142, 149.
Pulegonoxim 140.
Pycnanthemumöl 52.
Pyrethrumöl 52.

Q.

Quendelöl 44.
Quipitaholzöl 52.

R.

Rainfarnöl 52.
Rautenöl 52.
Resedageraniol 15.
Resedaöl 52.
Resorcindimethyläther 160, 165.
Resorcinmethyläther 160.
Resorcylaldehyd 123.
Reuniol 4, 5, 71.
Rhodinol 4, 71.
Riechschärfe 195.
Riechstärke 180.
Riechstoffbakterien 23.
Riechstoffe, Adhäribilität 179.
—, Analyse 188, 209.
—, Anwendung 196, 210.
—, Ausgiebigkeit 180.
—, basische 175.
—, Darstellung 58, 201.
—, Definition 1.
—, Diffusion 179.
—, Fabriken 21, 200.
—, Geschichte 16, 17.
—, Gewinnung 60.
—, Isolierung aus Naturprodukten 58.
—, Konstitution 182.
Riechstoffe, physikalisches Verhalten 176.
—, Physiologie 192.
—, volkswirtschaftliche Bedeutung 22.
—, Vorkommen in der Natur 22.
—, Zusammenhang 187.
Riechstoffglykoside 28.
Rosengeraniol 15.
Rosenöl 52.
—, künstlich 16, 197.
Roseol 71.
Rosmarinöl 52.

S.

Sabadillsamenöl 52.
Sadebaumöl 52.
Safrol 159, 163.
Salbeiöl 52.
Salicylaldehyd 107, 114, 119, 120
Salicylsäureester 5, 93, 95.
Sandelholzöl 52.
Sassafrasöl 54.
Saturejaöl 54.
Schafgarbenöl 54.
Schlangenwurzelöl 54.
Schwarzfichtennadelöl 54.
Sedanolid 98, 100.
Sedanonsäureanhydrid 98, 100.
Sellerieöl 54.
Semicarbazone 110, 140.
Semioxamazide 111, 141.
Senegawurzelöl 54.
Senföl 54.
Silauöl 54.
Skatol 175, 176.
Spanisch-Hopfenöl 54.
Speiköl 54.
Spicewoodöl 54.
Spiköl 54.
Spiräaol 54.
Sprucetannenöl 46.
Sternanisöl 54.
Storaxöl 54.
Suberon 132, 145.
Sublimation 62.
Sylvestren 68.

T.

Tanaceton 136.
Tanacetophoron 133, 145.
Templinöl 42.
Terpenalkohole 4.
Terpenon 135.
Terpentinöle 54.

Terpinen 69.
Terpineol 73, 76, 84, 85.
Terpineolester 92.
Terpineolformiat 97.
Terpinolen 69.
Tetrahydrocarveol 74, 81.
Tetrahydrocarvon 137, 144.
Tetrantheraöl 54.
Thiosemicarbazone 111, 141.
Thujamenthol 74, 81.
Thujamenthon 137, 144.
Thujaöl 56.
Thujon 136, 142.
Thujonoxim 140.
Thymianöl 56.
Thymocumarin 99, 101.
Thymohydrochinondimethyläther 161, 163.
Thymol 14, 154, 163, 164.
Thymoläther 155.
Tolubalsamöl 56.
p-Toluolsulfosäureäthylester 65.
p-Tolylacetylen 70.
Tolylaldehyde 103, 116, 119, 122, 123.
o-Tolylalkohol 202.
Trennungsverfahren, chemische 62.
—, physikalische 61.
Triacetonalkadiamin 4.
Triacetonamin 5.
Triacetondiamin 4, 5.
1, 1, 2-Trimethyl-3-äthanoylcyklopenten-2 134, 146.
1, 3, 5-Trimethylbenzaldehyd 104, 124.
Trimethylbenzonitril 209.
Trimethylcumarone 157.
s-Trimethyl-1, 2, 4-cyklohexanol-3 72, 81.
Trimethylphenylacetylen 70.
Trinitro-ψ-butyläthylbenzol 171.
Trinitrobutylhydrinden 172, 174.
Trinitrobutylkresolmethyläther 173.
Trinitro-i-butyltoluol 1, 175.
Trinitro-ψ-butyltoluol 171, 173, 174.
Trinitro-ψ-butylxylol 171, 173, 174.
Trinitro-m-hexyltoluol 175.
Trocknen der Pflanzen 58.
Tuberon 138.

U.

Umbelliferon-α-carbonsäureäthylester 99, 101.
Umlagerungen 67, 186.
Untersuchungsmethoden, physikalische 63.

V.

Vakuumdestillation 61, 201.
Valeriansäureester 97.
Vanillin 8, 9, 10, 108, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 126, 127, 206.
Vanillinhomologe 10.
Vanilloylcarbonsäure 9.
Veilchenriechstoffe 12.
Venezuela-Campherholzöl 56.
Veratrol 13, 158.
Verbenaöl 56.
Vetirol 202.
Vetiron 207.
Veteröl 56.

W.

Wachholderbeeröl 56.
Wachsmyrtenöl 56.
Wasserfenchelöl 56.
Wasserschierlingsöl 56.
Weihrauchöl 56.
Wermutöl 56.
Wildkirschenrindenöl 56.
Wintergrünöl 56.
Winterrindenöl 56.
Wurmfarnöl 56.
Wurmsamenöl 56.

X.

m-Xylen-α-oxy-isobuttersäureäthylester 94.
Xylenoxylacetaldehydhydrate 105, 106.
Xyliton 131.

Y.

Ylang-Ylangöl 56.
—, künstlich 210.

Z.

Zimtaldehyd 106, 113, 128.
Zimtaldehyddimethylacetal 86.
Zimtalkohol 76, 79.
Zimtalkoholformiat 93.
Zimtblätteröl 56.
Zimtöl 56.
Zimtsäuremethylester 94.
Zirbelkiefernnadelöl 56.
Zitwersamenöl 56.
Zwiebelöl 56.